

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年   9 月   6 日  
Date of Application:

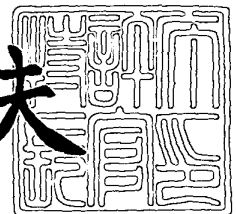
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 6 1 3 1 8  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 2 6 1 3 1 8 ]

出      願      人            富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   7 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 9 8 1 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04026

【提出日】 平成14年 9月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 藤田 明德

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 野村 公篤

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 神保 良弘

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 長瀬 久人

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 青島 俊栄

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 三田村 康弘

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 静岡県富士宮市大中里 200 番地 富士写真フイルム株式会社内

**【氏名】** 川淵 達雄

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000005201

**【氏名又は名称】** 富士写真フイルム株式会社

**【代理人】**

**【識別番号】** 100079049

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 中島 淳

**【電話番号】** 03-3357-5171

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100084995

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 加藤 和詳

**【電話番号】** 03-3357-5171

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100085279

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 西元 勝一

**【電話番号】** 03-3357-5171

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100099025

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 福田 浩志

**【電話番号】** 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

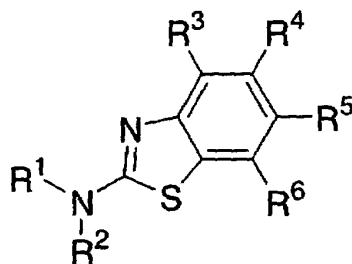
【発明の名称】 ジアゾニウム塩及びそれを用いた感熱記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（1）で表されることを特徴とするジアゾニウム塩。

【化 1】

一般式（1）

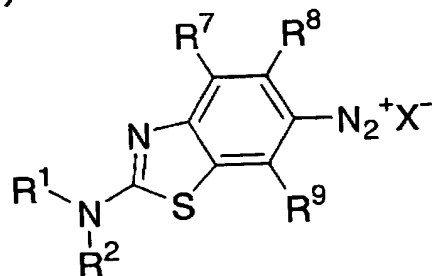


（一般式（1）中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を表し、 $R^1$ と $R^2$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はジアゾニオ基を表す。但し、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ のうち、少なくとも1つはジアゾニオ基を表す。）

【請求項 2】 下記一般式（2）で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のジアゾニウム塩。

## 【化2】

## 一般式 (2)

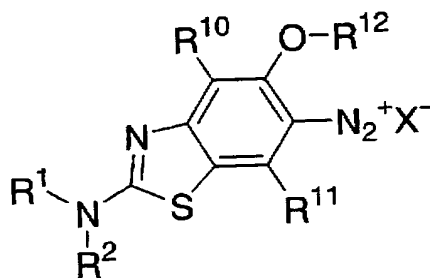


(一般式 (2) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を表し、 $R^1$  と  $R^2$  は互いに結合して環を形成してもよい。 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表す。 $X^-$  は陰イオンを表す。)

【請求項 3】 下記一般式 (3) で表されることを特徴とする請求項 2 に記載のジアゾニウム塩。

## 【化3】

## 一般式 (3)



(一般式 (3) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を表し、 $R^1$  と  $R^2$  は互いに結合して環を形成してもよい。 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル

基を表す。R<sup>12</sup>は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。X<sup>-</sup>は、陰イオンを表す。)

【請求項4】 支持体上に、ジアゾニウム塩及びカプラーを含む感熱記録層を設けてなる感熱記録材料であって、該ジアゾニウム塩が、請求項1乃至3のいずれかに記載のジアゾニウム塩であることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項5】 前記カプラーが、下記一般式(4)で表される化合物又はその互変異性体であることを特徴とする請求項4に記載の感熱記録材料。

【化4】



(一般式(4)中、E<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、電子吸引性基を表す。E<sup>1</sup>とE<sup>2</sup>が互いに結合して環を形成してもよい。)

【請求項6】 前記ジアゾニウム塩が、マイクロカプセル中に内包されることを特徴とする請求項4又は5に記載の感熱記録材料。

【請求項7】 前記マイクロカプセルのカプセル壁が、ポリウレタン及び/又はポリウレアを構成成分として含むカプセル壁であることを特徴とする請求項6に記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ジアゾニウム塩及びそれを用いた感熱記録材料に関し、さらに詳細には、保存安定性が良好で、且つ400nmより長波長の光源での光定着性に優れ、アゾ色素の合成中間体、分析試薬、及び感熱記録材料用素材として有用なジアゾニウム塩、及び該ジアゾニウム塩とカプラーとを発色成分として用いてなる感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

ジアゾニウム塩はアゾ色素の重要な合成中間体として知られている。アゾ色素の合成法については従来から種々の方法が知られており、酸化反応による合成、

還元反応による合成、置換反応による合成、付加反応による合成、縮合反応による合成、その他にも種々の合成法があった。（例えば、非特許文献1参照。）しかしながら、アゾ色素の工業的製造方法として広く利用されているのは、原料の入手性、コスト、収率等の点から、ジアゾニウム塩とアニリン、フェノール類等のカップラーとをアゾカップリングさせて合成する方法である。かかる方法では、合成の過程において、ジアゾニウム塩の爆発を伴うといった危険性を有しており、その爆発の懸念の少ない安定なジアゾニウム塩の開発が要請されていた。

#### 【0003】

一方、ジアゾニウム塩は、体液中に含まれる胆汁色素の主成分であるビリルビンの定量的分析に使用されており、医学及び薬学分野においても重要な化合物として位置付けられている。（例えば、特許文献1参照。）

#### 【0004】

ジアゾニウム塩は、一般に非常に化学的活性の高い化合物であり、フェノール誘導体や活性メチレン基を有する、いわゆるカップラーと呼ばれる化合物と反応して容易にアゾ染料を形成すると共に、感光性をも有し、光照射によって分解し、その活性を失うという性質を有する。そのため、ジアゾニウム塩は、ジアゾコピーに代表される光記録材料として古くから利用されているのである。（例えば、非特許文献2参照。）

#### 【0005】

さらに、最近では、光によって分解し活性を失う性質を利用して、画像の定着が要求される記録材料にも応用され、代表的なものとしては、ジアゾニウム塩とカップラーとを含む記録層を設けた記録材料を画像信号に従って加熱・反応させ、画像形成させた後、光照射して画像を定着する、光定着型の感熱記録材料が提案されている。（例えば、非特許文献3参照。）

#### 【0006】

ジアゾニウム塩を発色成分として用いたこれらの記録材料は、ジアゾニウム塩の化学的活性が非常に高く、暗所であってもジアゾニウム塩が徐々に熱分解してその反応性を失うので、記録材料としてのシェルフライフが短いという欠点があった。また、非画像部である地肌部では光定着時に残留ジアゾニウム塩化合物が



分解し、その着色した分解物（ステイン）の生成により非画像部が着色してしまうという欠点もあった。さらに、定着後の完成した画像でも、非画像部は耐光性が弱く、太陽光や蛍光灯下に長時間放置しておくとう着色が増大してしまうといった欠点もあった。

#### 【0007】

このようなジアゾニウム塩の不安定さを改善する手段としては、これまで様々な方法が提案されている。その最も有効な手段の1つとして、ジアゾニウム塩をマイクロカプセル中に内包させる方法がある。ジアゾニウム塩をマイクロカプセル化することにより、ジアゾニウム塩が、水や塩基といった分解を促進させる物質から隔離されるため、その分解は著しく抑制され、これを用いた記録材料のシェルフライフも飛躍的に向上する。（例えば、非特許文献4参照。）

#### 【0008】

このように、ジアゾニウム塩をマイクロカプセル中に内包させる一般的な方法としては、疎水性溶媒にジアゾニウム塩を溶解させ（油相）、これを水溶性高分子を溶解した水溶液中（水相）に加えてホモジナイザー等で乳化分散するとともに、マイクロカプセルの壁材となるモノマーもしくはプレポリマーを油相側又は水相側の何れか、あるいは、その両方に添加しておくことにより、油相と水相との界面で重合反応を生じさせ、あるいは、ポリマーを析出させて高分子化合物よりなる壁を形成させ、マイクロカプセルとする方法である。（例えば、非特許文献5及び6参照。）

#### 【0009】

形成されるマイクロカプセルのカプセル壁としては、架橋ゼラチン、アルギン酸塩、セルロース類、ウレア樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ナイロン樹脂等、様々なものが使用されている。

特に、ウレア樹脂やウレタン樹脂のようにガラス転移温度を有し、そのガラス転移温度が室温よりやや高い壁を有するマイクロカプセルの場合には、室温ではカプセル壁が物質非透過性を示す一方、そのガラス転移温度以上では物質透過性を示すため、熱応答性マイクロカプセルと呼ばれ、感熱系の記録材料には非常に有用といえる。

## 【0010】

即ち、支持体上に、ジアゾニウム塩を含有した熱応答性マイクロカプセルと、該カプセル外にカプラーとを発色主成分として含有した感熱記録層を設けた感熱記録材料では、ジアゾニウム塩を長期間安定に保持させることができると同時に、加熱することにより容易に発色画像を形成できるうえ、さらに光照射することにより形成画像を定着処理することも可能となる。

従って、ジアゾニウム塩のマイクロカプセル化により、記録材料としての安定性を飛躍的に向上させることが可能となった。

## 【0011】

上述のように、感熱記録材料としての安定性は飛躍的な向上が見られるものの、ジアゾニウム塩自体に起因する不安定さは完全には抑制されておらず、感熱記録材料等の十分な長期保存性を得るまでに至っていない。また、印画、定着後であっても、光源下に長時間曝されるとジアゾニウム塩の光分解物が光分解反応を起こし、該反応に伴って着色ステインが増加して光定着後の非画像部（地肌部）の白色度が低下し、発色部とのコントラストの低下をも招くといった問題もある。

また、上記のような光分解反応は均一には起こり得ず、周囲の環境等により様々な分解生成物を生じることが知られており、数十種以上にもおよぶその生成物中に、光分解ステインと呼ばれる、特に可視領域に吸収を有する生成物を生ずる。ここで、このステインの発生が著しいと、光定着後の非画像部（地肌部）の白色度が低くなり、発色部とのコントラストも低下する結果、記録材料自体の商品価値を著しく損なうことになる。

## 【0012】

ところが、ジアゾニウム塩の光分解反応は複雑であり、その生成物を特定することは難しいことから、光分解ステインの抑制は困難とされている。

従って、近年では光分解ステインに起因する長期安定化の向上に関して、盛んに研究が行われており、例えば、光定着型ジアゾニウム塩を含有するマイクロカプセルに特定の疎水性オイルを併用することにより、生保存性に優れると同時に、画像形成後に長時間光に曝されても白色度を損なうことのない画像保存性にも

優る光定着型感熱記録材料が提案されている（特許文献2 参照）。

また、ジアゾニウム塩自身の安定性向上を目的とした新規なジアゾニウム塩を用いた非定着型の感熱記録材料が提案されている（特許文献3 参照）。即ち、最大光吸収波長を350 nm近傍より短波長域に有するジアゾニウム塩をマイクロカプセルに内包させ、該マイクロカプセルを用いた非定着型感熱記録材料により、一般に蛍光灯等に代表される、波長が350 nm付近より長波長な光源下における画像形成後の地肌部の白色性及び画像保存性に関する改良が提案されている。

#### 【0013】

しかし、保存環境によっては、生保存性、画像記録後の発色部及び地肌部（非画像部）における画像保存性が未だ十分ではなく、更なる安定性の向上が求められているのが現状である。

さらに、近年では画像記録に要する記録時間の短縮、即ち、印画、定着を含めた画像形成の高速化の要望が高く、特にジアゾニウム塩を用いた光定着型の感熱記録材料において、既述のような安定性の向上を図りながら高速化をも達成する技術の要望が高く、該要望に応えるには、ジアゾニウム塩自体の光分解速度の向上が必須の条件となっている。

#### 【0014】

ジアゾニウム塩を発色成分として用いたこれらの記録材料は、光定着を効率よくおこなうため、定着工程で波長360 nm前後の紫外線を照射することが一般的であった。しかし、紫外線は、特殊な光源を必要とし、さらに、目に対する影響が懸念されるなどの問題もあるため、400 nmより長波長の可視光線の光源に効率よく定着し得るジアゾニウム塩を用いた記録材料が求められていた。

#### 【0015】

しかしながら、従来のジアゾニウム塩を用いた記録材料では400 nmより長波長の光源で失活させる際に、定着が遅く長時間かかる問題点があった。また、定着を完全におこなう目的で長時間の光定着をおこなうと、定着によって生じた生成物がさらに反応し、地肌白色度の低い発色画像となる可能性があるといった問題点もあった。

さらには、従来知られているジアゾニウム塩においては、400 nmより長波長の光源での光定着性と高い保存安定性（熱安定性）との両立が未だ達成されていないという問題もあった。

**【0016】****【特許文献1】**

特開平11-228517号公報

**【特許文献2】**

特開平8-324129号公報

**【特許文献3】**

特開平11-78232号公報

**【非特許文献1】**

「新実験化学講座」（丸善株式会社、14-I I I巻、p. 1516-p. 1534）

**【非特許文献2】**

日本写真学会編「写真工学の基礎—非銀塩写真編—」コロナ社（1982）p. 89～P117、p. 182～P201

**【非特許文献3】**

佐藤弘次ら、「画像電子学会誌」第11巻 第4号（1982）p. 290～296

**【非特許文献4】**

宇佐美智正ら、「電子写真学会誌」第26巻 第2号（1987）p. 115～125

**【非特許文献5】**

「マイクロカプセル」（近藤朝士著、日刊工業新聞社、1970年発行）

**【非特許文献6】**

「マイクロカプセル」（近藤保ら著、三共出版、1977年発行）

**【0017】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課

題とする。

即ち、本発明の第1の目的は、保存安定性（熱安定性）が良好で、且つ400 nmより長波長の光源での光定着性に優れ、アゾ色素の合成中間体、分析試薬、及び感熱記録材料用素材として有用な新規なジアゾニウム塩を提供することにある。また、本発明の第2の目的は、保存安定性（熱安定性）に優れると共に、400 nmより長波長の光源での光定着性に優れた感熱記録材料を提供することにある。

### 【0018】

#### 【課題を解決するための手段】

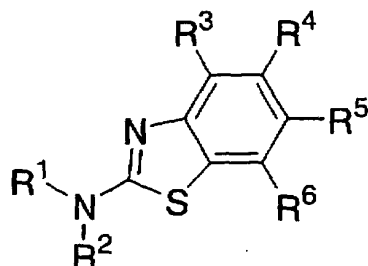
前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

<1> 下記一般式（1）で表されることを特徴とするジアゾニウム塩である。

### 【0019】

#### 【化5】

#### 一般式（1）



### 【0020】

一般式（1）中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を表し、 $R^1$ と $R^2$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はジアゾニオ基を表す。但し、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ のうち、少なくとも1つはジアゾニオ基を表す。

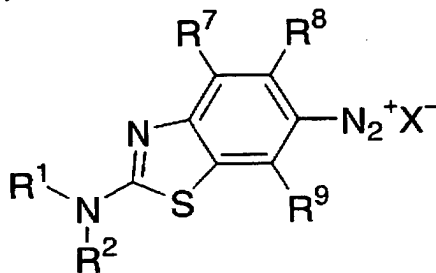
## 【0021】

<2> 下記一般式(2)で表されることを特徴とする前記<1>に記載のジアゾニウム塩である。

## 【0022】

## 【化6】

## 一般式(2)



## 【0023】

一般式(2)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は互いに結合して環を形成してもよい。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表す。X<sup>-</sup>は陰イオンを表す。

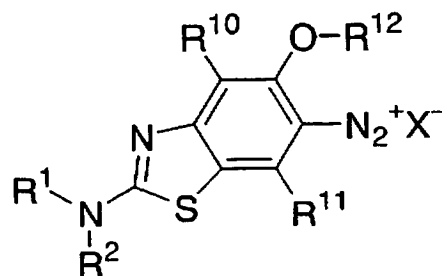
## 【0024】

<3> 下記一般式(3)で表されることを特徴とする前記<2>に記載のジアゾニウム塩である。

## 【0025】

## 【化7】

## 一般式 (3)



## 【0026】

一般式 (3) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を表し、 $R^1$  と  $R^2$  は互いに結合して環を形成してもよい。 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表す。 $R^{12}$  は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 $X^-$  は、陰イオンを表す。

## 【0027】

<4> 支持体上に、ジアゾニウム塩及びカプラーを含む感熱記録層を設けてなる感熱記録材料であって、該ジアゾニウム塩が、前記<1>乃至<3>のいずれかに記載のジアゾニウム塩であることを特徴とする感熱記録材料である。

## 【0028】

<5> 前記カプラーが、下記一般式 (4) で表される化合物又はその互変異性体であることを特徴とする前記<4>に記載の感熱記録材料である。

## 【0029】

## 【化8】



## 【0030】

一般式(4)中、 $E^1$ 及び $E^2$ は、それぞれ独立に、電子吸引性基を表す。 $E^1$ と $E^2$ が互いに結合して環を形成してもよい。

【0031】

<6> 前記ジアゾニウム塩が、マイクロカプセル中に内包されることを特徴とする前記<4>又は<5>に記載の感熱記録材料である。

【0032】

<7> 前記マイクロカプセルのカプセル壁が、ポリウレタン及び/又はポリウレアを構成成分として含むカプセル壁であることを特徴とする前記<6>に記載の感熱記録材料である。

【0033】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のジアゾニウム塩及びそれを用いた感熱記録材料について詳細に説明する。

【0034】

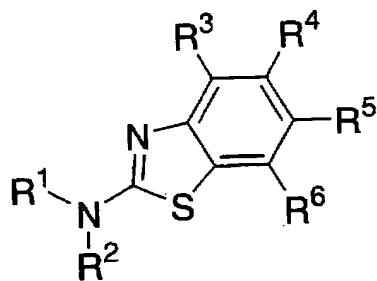
[ジアゾニウム塩]

本発明のジアゾニウム塩は、下記一般式(1)で表されることを特徴とする。

【0035】

【化9】

一般式(1)



【0036】

一般式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を表し、 $R^1$ と $R^2$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ独立に、水



素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はジアゾニオ基を表す。但し、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ のうち、少なくとも1つはジアゾニオ基を表す。

#### 【0037】

一般式(1)で表されるジアゾニウム塩について詳細に説明する。

前記 $R^1$ 及び $R^2$ で表されるアルキル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、該アルキル基に導入可能な置換基としては、例えば、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、及びヘテロ環基が好ましい。

前記 $R^1$ 及び $R^2$ で表されるアルキル基として、具体的には、総炭素数1～30のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ベンゾイルオキシエチル基、2-(4-ブトキシフェノキシ)エチル基、ベンジル基、アリル基、メトキシエチル基、エトキシエチル、ジブチルアミノカルボニルメチル基が好適に挙げられる。

これらの中でも、総炭素数1～18のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、デシル基、オクチル基、ベンジル基、メトキシエチル基が特に好ましい。

#### 【0038】

前記 $R^1$ 及び $R^2$ で表されるアリール基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、該アリール基に導入可能な置換基としては、例えば、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、及びヘテロ環基が好ましい。

前記 $R^1$ 及び $R^2$ で表されるアリール基として、具体的には、総炭素数6～30

のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、4-ブトキシフェニル基が好適に挙げられる。

#### 【0039】

前記R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で表されるアシル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、該アシル基に導入可能な置換基としては、例えば、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、及びヘテロ環基が好ましい。

前記R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で表されるアシル基として、具体的には、総炭素数1～20のアシル基が好ましく、例えば、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、デカノイル基、ベンゾイル基が好適に挙げられる。

これらの中でも、総炭素数1～10のアシル基が好ましく、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基が特に好ましい。

#### 【0040】

前記R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で表されるアルコキシカルボニル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、該アルコキシカルボニル基に導入可能な置換基としては、例えば、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、及びヘテロ環基が好ましい。

前記R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で表されるアルコキシカルボニル基として、具体的には、総炭素数2～30アルコキシカルボニル基が好ましく、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、2-フェノキシエトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基が好適に挙げられる。

これらの中でも、総炭素数2～15のアルコキシカルボニル基が好ましく、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基が特に好ましい。

#### 【0041】

前記R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で表されるカルバモイル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、該カルバモイル基に導入可能な置換基としては、例えば、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、及びヘテロ環基が好ましい。

前記R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で表されるカルバモイル基として、具体的には、総炭素数1～30のカルバモイル基が好ましく、N，N-ジメチルカルバモイル基、N，N-ジエチルカルバモイル基、N，N-ジプロピルカルバモイル基、N，N-ジブチルカルバモイル基、N，N-ジオクチルカルバモイル基、N，N-ビス（2-エチルヘキシル）カルバモイル基、N-エチル-N-ベンジルカルバモイル基、N-エチル-N-ブチルカルバモイル基、N-エチル-N-フェニルカルバモイル基、ピペリジノカルボニル基、ピロリジノカルボニル基、モルホリノカルボニル基、及び4-オクタノイルピペラジノカルボニル基が好適に挙げられる。

#### 【0042】

前記R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が互いに結合し環を形成する場合は、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>を併せた総炭素数が2～20であることが好ましく、形成される環は更に置換基を有していてもよい。形成される環の員数としては、窒素原子を含めて5～8員環であることが好ましい。具体的には、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が結合している窒素原子を含めた環構造としては、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、ヘキサメチレンイミン環、ヘプタメチレンイミン環、フタルイミド環、ピロリドン環、及びピペリドン環が好ましく、これらは更に置換基を有してもよい。

#### 【0043】

前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が好ましい。

#### 【0044】

前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>で表されるアルキル基は、無置換でも置換基を有していてもよく、該アルキル基に導入可能な置換基としては、例えば、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、

スルホン酸基、及びヘテロ環基が好ましい。

前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>で表されるアルキル基として、具体的には、総炭素数1～30のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ベンゾイルオキシエチル基、2-(4-ブトキシフェノキシ)エチル基、ベンジル基、アリル基、メトキシエチル基、エトキシエチル、ジブチルアミノカルボニルメチル基が好適に挙げられる。

これらの中でも、総炭素数1～20のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、ノルマルブチル基、デシル基、ベンジル基、メトキシエチル基、が特に好ましい。

#### 【0045】

前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>で表されるアリール基は、無置換でも置換基を有していてもよく、該アリール基に導入可能な置換基としては、例えば、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、及びヘテロ環基が好ましい。

前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>で表されるアリール基として、具体的には、総炭素数6～30のアリール基が好ましく、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、4-ブトキシフェニル基が好適に挙げられる。

#### 【0046】

前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>で表されるアルコキシ基は、無置換でも置換基を有していてもよく、該アルコキシ基に導入可能な置換基としては、例えば、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、及びヘテロ環基が好ましい。

前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>で表されるアルコキシ基として、具体的には、総炭素数1～30のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブ

ロピルオキシ基、ブトキシ基、3-ペンチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、2-エトキシエトキシ基、2-クロロエトキシ基、2-フェノキシエトキシ基、ベンジルオキシ基、エトキシカルボニルメトキシ基、ブトキシカルボニルメトキシ基、ジブチルアミノカルボニルメトキシ基、ジエチルアミノカルボニルメトキシ基が好適に挙げられる。

#### 【0047】

前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>で表されるアリールオキシ基は、無置換でも置換基を有していてもよく、該アリールオキシ基に導入可能な置換基としては、例えば、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、及びヘテロ環基が好ましい。

前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>で表されるアリールオキシ基として、具体的には、総炭素数6～30のアリールオキシ基が好ましく、フェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-シアノフェノキシ基、4-エトキシカルボニルフェノキシ基、4-ジブチルアミノカルボニルフェノキシ基、3, 5-ジクロロフェノキシ基が好適に挙げられる。

#### 【0048】

前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>で表されるアルキルチオ基は、無置換でも置換基を有していてもよく、該アルキルチオ基に導入可能な置換基としては、例えば、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、及びヘテロ環基が好ましい。

前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>で表されるアルキルチオ基として、具体的には、総炭素数1～20のアルキルチオ基が好ましく、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基、シクロヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ドデシルチオ基、2-ヒドロキシエチルチオ基、及びベンジルチオ基が好適に挙げられる。

これらの中でも、総炭素数 1 ～ 15 のアルキルチオ基が好ましく、メチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基、オクチルチオ基が特に好ましい。

#### 【0049】

前記 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及び R<sup>6</sup>で表されるアリールチオ基は、無置換でも置換基を有していてもよく、該アリールチオ基に導入可能な置換基としては、例えば、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、及びヘテロ環基が好ましい。

前記 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及び R<sup>6</sup>で表されるアリールチオ基として、具体的には、総炭素数 6 ～ 20 のアリールチオ基が好ましく、例えば、フェニルチオ基、2-トキシカルボニルフェニルチオ基、2-クロロフェニルチオ基、4-クロロフェニルチオ基、4-メチルフェニルチオ基が好適に挙げられる。

#### 【0050】

前記 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及び R<sup>6</sup>で表されるアルキルスルホニル基は、無置換でも置換基を有していてもよく、該アルキルスルホニル基に導入可能な置換基としては、例えば、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、及びヘテロ環基が好ましい。

前記 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及び R<sup>6</sup>で表されるアルキルスルホニル基として、具体的には、総炭素数 1 ～ 20 のアルキルスルホニル基が好ましく、例えば、メチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、オクチルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基、ベンジルスルホニル基が好適に挙げられる。

#### 【0051】

前記 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及び R<sup>6</sup>で表されるアリールスルホニル基は、無置換でも置換基を有していてもよく、該アリールスルホニル基に導入可能な置換基としては、例えば、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、及びヘテロ環基が好ましい。

前記 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ で表されるアリールスルホニル基として、具体的には、総炭素数6～30のアリールスルホニル基が好ましく、例えば、フェニルスルホニル基、2-クロロフェニルメチルスルホニル基、2-クロロフェニルスルホニル基、4-クロロフェニルスルホニル基、及び4-クロロフェニルメチルスルホニル基が好適に挙げられる。

#### 【0052】

前記 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ で表されるジアゾニオ基は、 $-N_2^+X^-$ で表すことができ、 $X^-$ は陰イオンを表す。但し、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ のうち、少なくとも1つはジアゾニオ基を表す。

上記 $X^-$ で表される陰イオンとしては、無機陰イオン、有機陰イオンのいずれであってもよく、任意の陰イオンを選択できる。無機陰イオンとしては、例えば、ヘキサフルオロリン酸イオン、ホウフッ化水素酸イオン、塩化物イオン、硫酸イオンが好ましく、中でも、ヘキサフルオロリン酸イオン、ホウフッ化水素酸イオンが特に好ましい。有機陰イオンとしては、例えば、ポリフルオロアルキルカルボン酸イオン、ポリフルオロアルキルスルホン酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、芳香族カルボン酸イオン、芳香族スルホン酸イオンが好ましい。

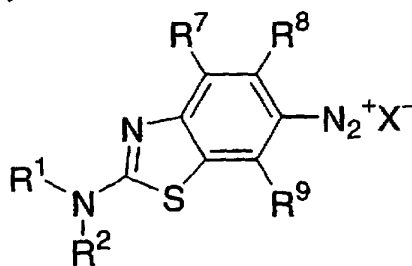
#### 【0053】

前記一般式(1)で表されるジアゾニウム塩の中でも、下記一般式(2)で表されるジアゾニウム塩がより好ましく、下記一般式(3)で表されるジアゾニウム塩がさらに好ましい。

#### 【0054】

#### 【化10】

#### 一般式(2)



## 【0055】

一般式(2)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を表し、 $R^1$ と $R^2$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表す。 $X^-$ は陰イオンを表す。

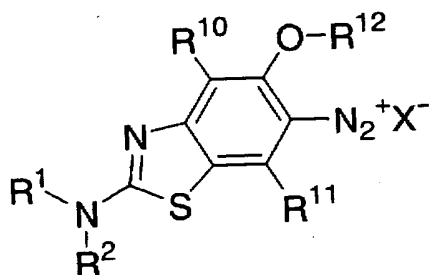
## 【0056】

一般式(2)において、 $R^1$ 及び $R^2$ は、前記一般式(1)中の $R^1$ 及び $R^2$ と同義であり、好ましい例も同様である。 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は、前記一般式(1)中の $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^6$ と同義であり、好ましい例も同様である。 $X^-$ は、前記一般式(1)中の $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ で表されるジアゾニオ基における $X^-$ と同義であり、好ましい例も同様である。

## 【0057】

## 【化11】

## 一般式(3)



## 【0058】

一般式(3)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を表し、 $R^1$ と $R^2$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表す。 $R^{12}$ は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 $X^-$ は、陰イ



オンを表す。

#### 【0059】

一般式(3)において、 $R^1$ 及び $R^2$ は、前記一般式(1)中の $R^1$ 及び $R^2$ と同義であり、好ましい例も同様である。 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、前記一般式(1)中の $R^3$ 及び $R^6$ と同義であり、好ましい例も同様である。 $X^-$ は、前記一般式(1)中の $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ で表されるジアゾニオ基における $X^-$ と同義であり、好ましい例も同様である。

#### 【0060】

前記 $R^{12}$ で表されるアルキル基は、無置換でも置換基を有していてもよく、該アルキル基に導入可能な置換基としては、例えば、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、及びヘテロ環基が好ましい。

前記 $R^{12}$ で表されるアルキル基として、具体的には、総炭素数1～30のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、イソペンチル基、3-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ベンゾイルオキシエチル基、2-(4-ブトキシフェノキシ)エチル基、ベンジル基、アリル基、メトキシエチル基、エトキシエチル、ジブチルアミノカルボニルメチル、ジエチルアミノカルボニルメチル基が好適に挙げられる。

#### 【0061】

前記 $R^{12}$ で表されるアリール基は、無置換でも置換基を有していてもよく、該アリール基に導入可能な置換基としては、例えば、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、及びヘテロ環基が好ましい。

前記 $R^{12}$ で表されるアリール基として、具体的には、総炭素数6～30のアリ

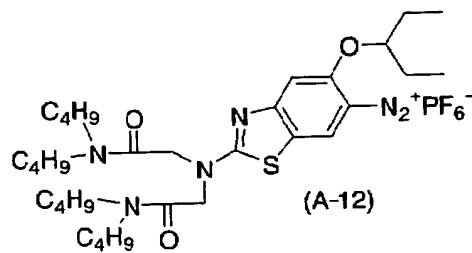
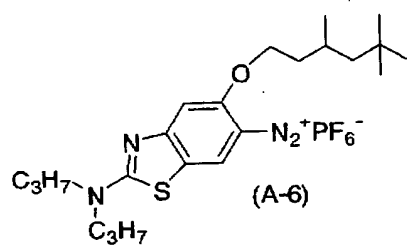
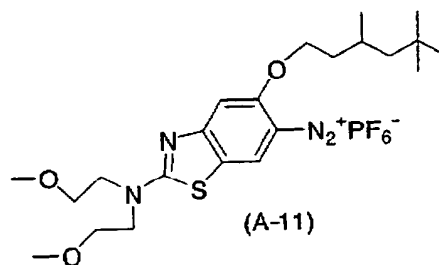
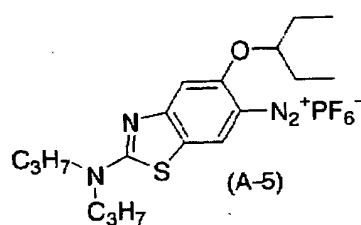
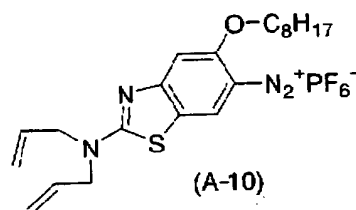
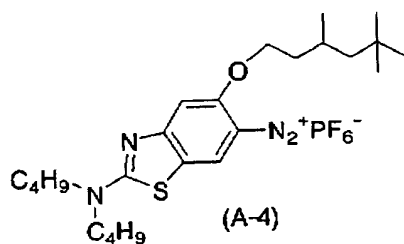
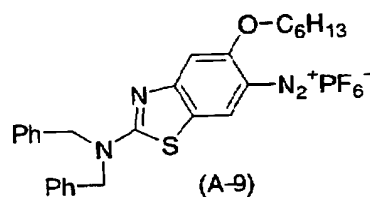
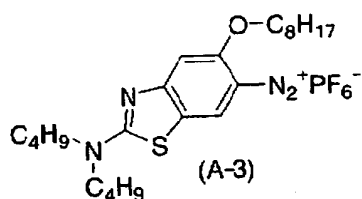
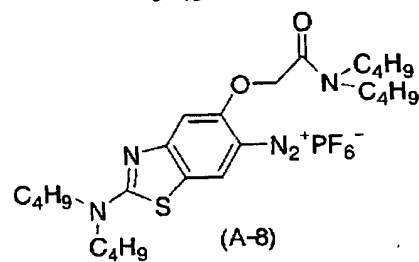
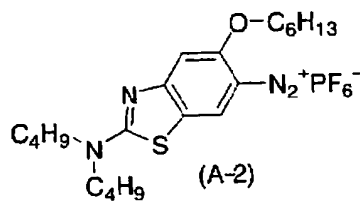
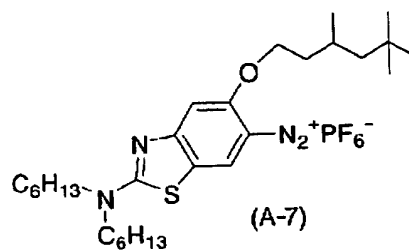
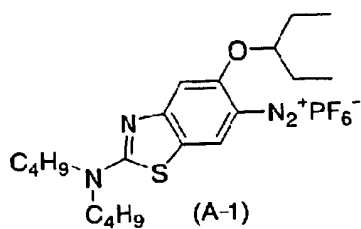
ール基が好ましく、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、4-ブトキシフェニル基が好適に挙げられる。

【0062】

以下に、本発明の一般式(1)、(2)又は(3)で表されるジアゾニウム塩の具体例として例示化合物A-1～例示化合物A-77を示すが、本発明のジアゾニウム塩は、これらに限定されるものではない。

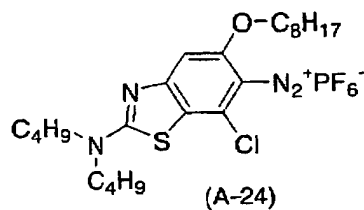
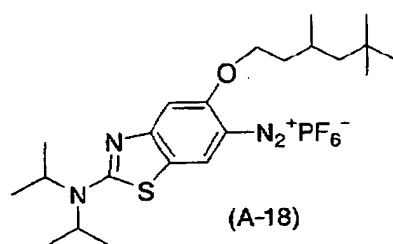
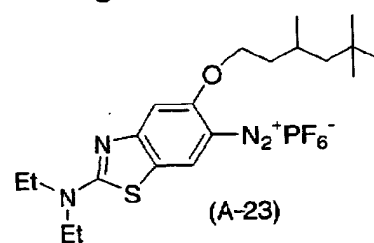
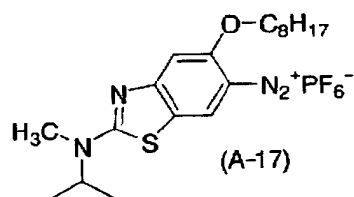
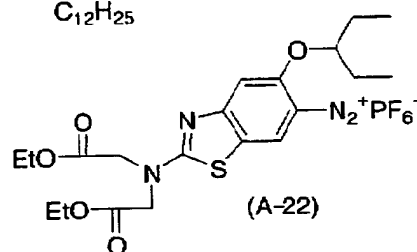
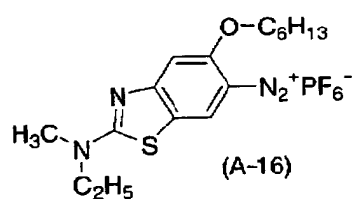
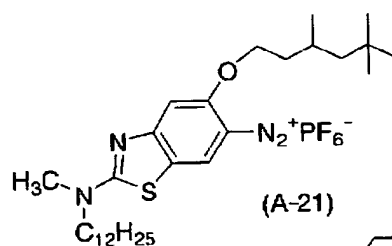
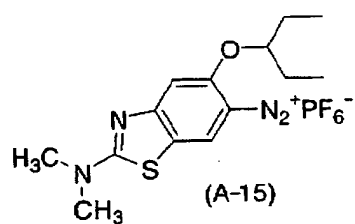
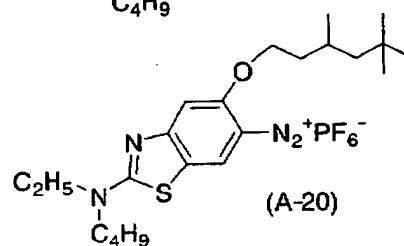
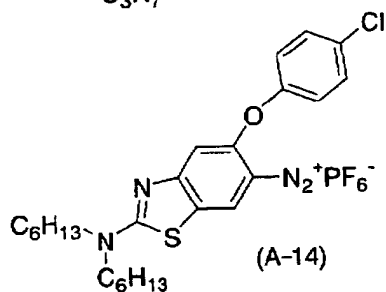
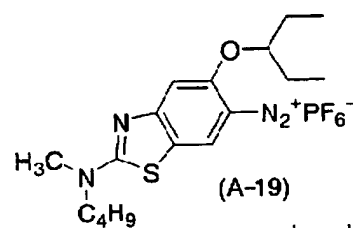
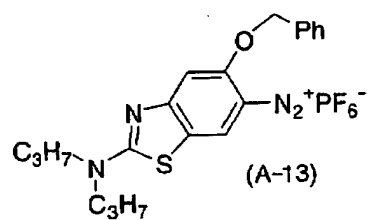
【0063】

## 【化12】



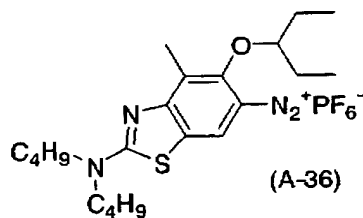
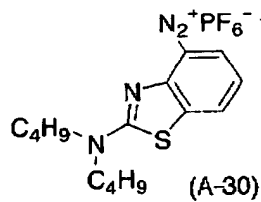
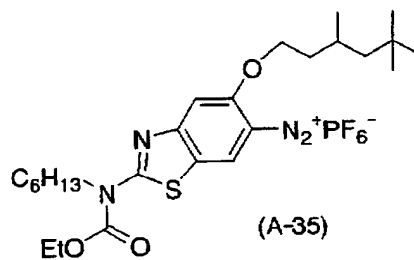
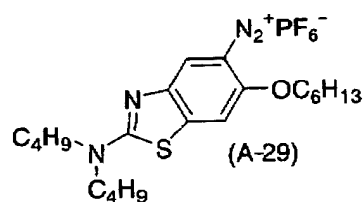
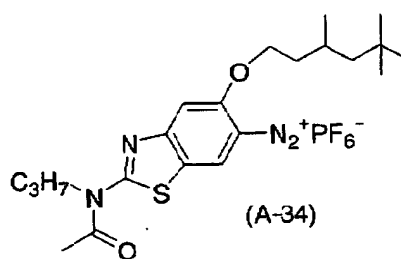
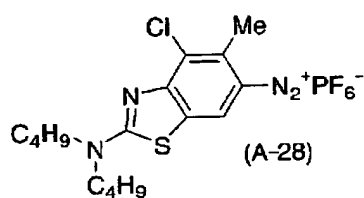
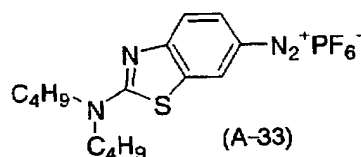
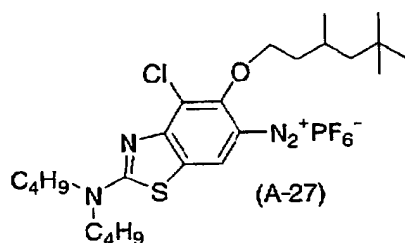
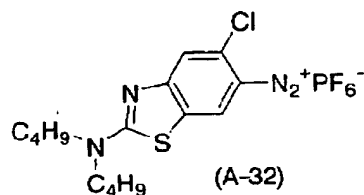
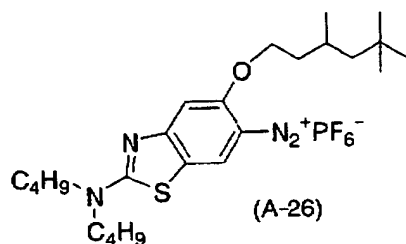
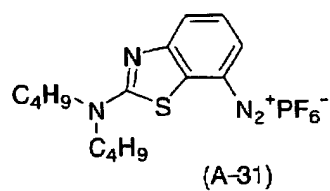
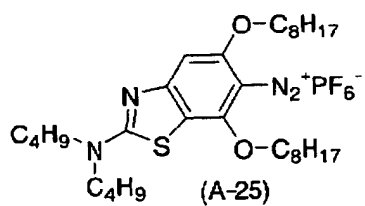
## 【0064】

## 【化 13】



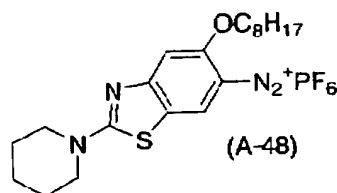
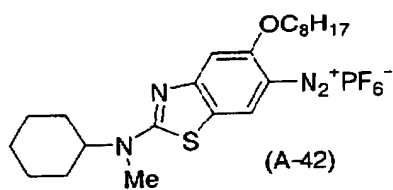
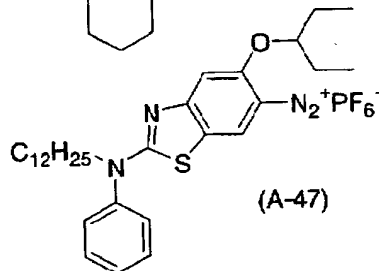
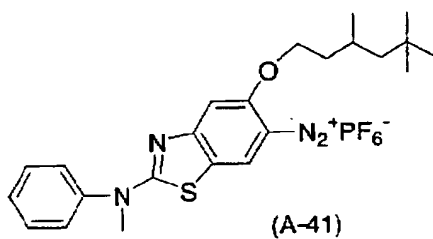
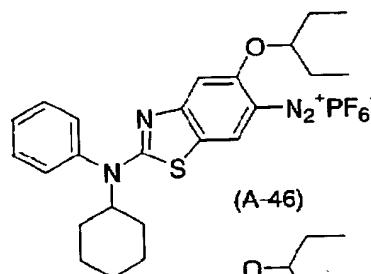
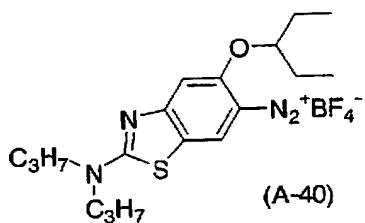
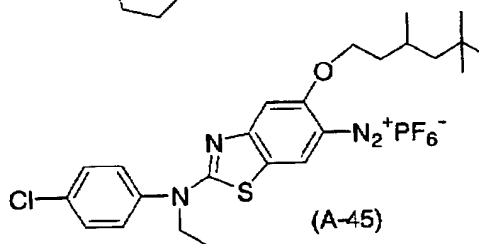
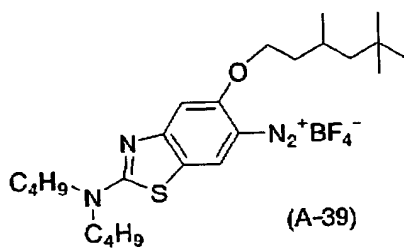
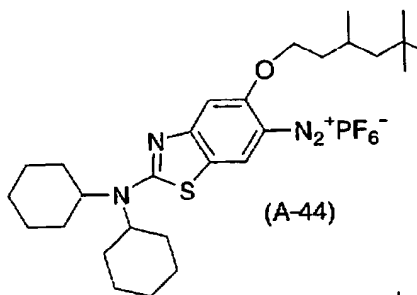
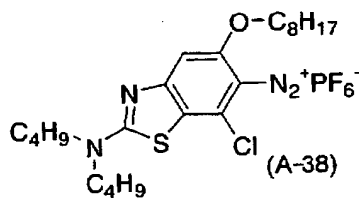
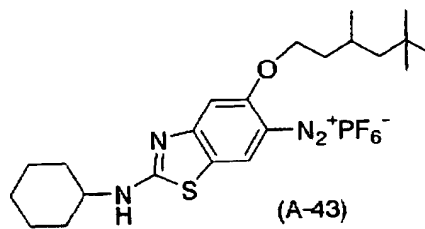
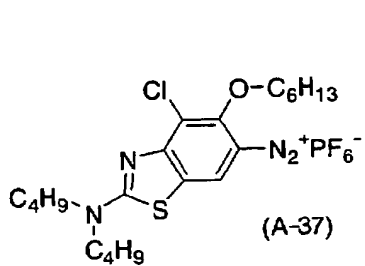
## 【0065】

## 【化 14】



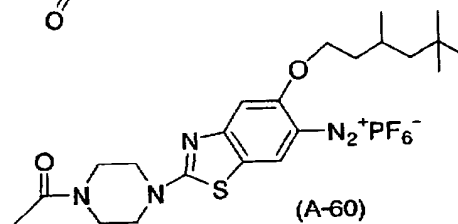
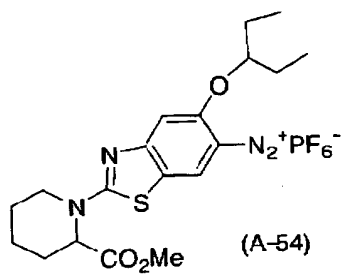
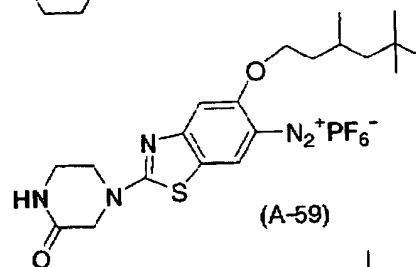
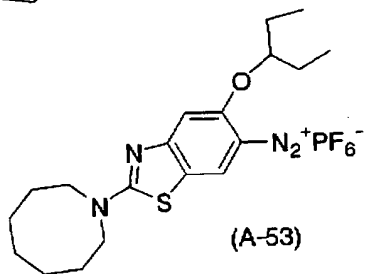
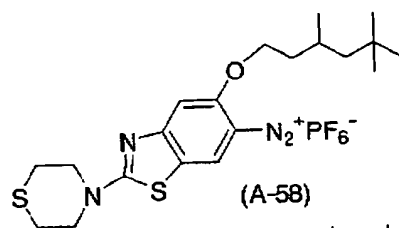
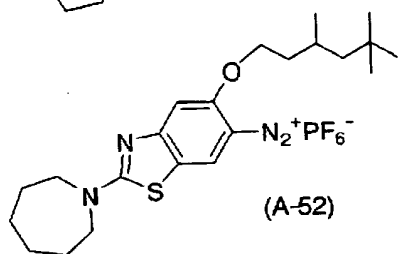
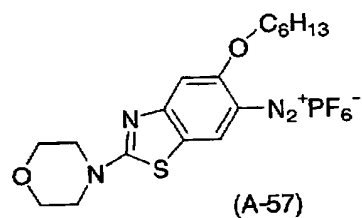
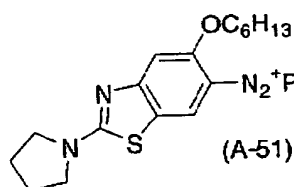
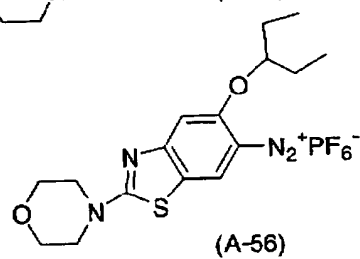
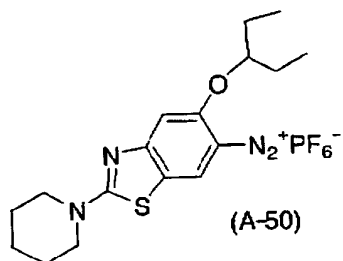
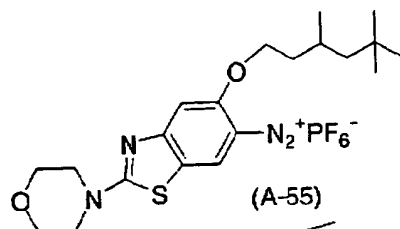
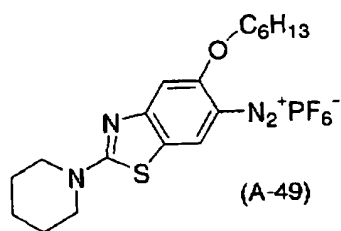
## 【0066】

## 【化15】



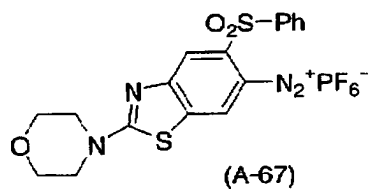
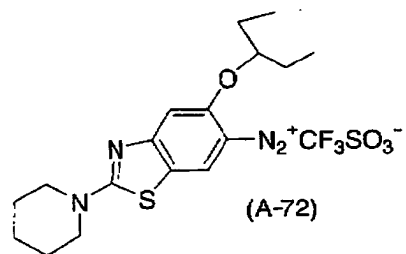
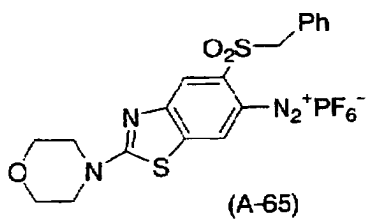
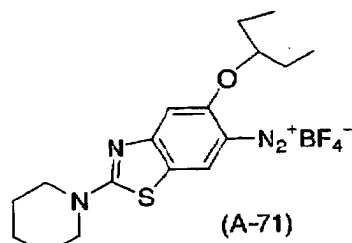
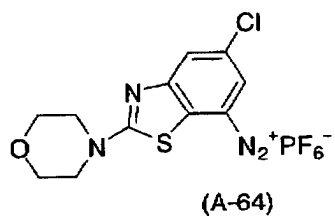
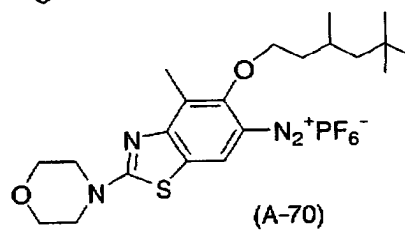
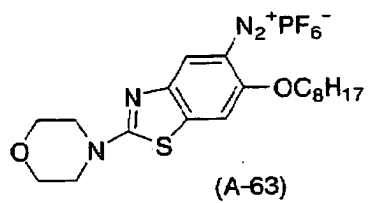
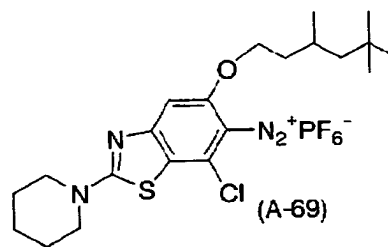
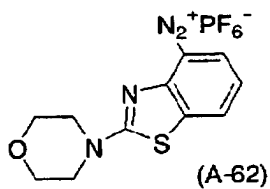
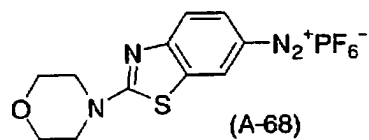
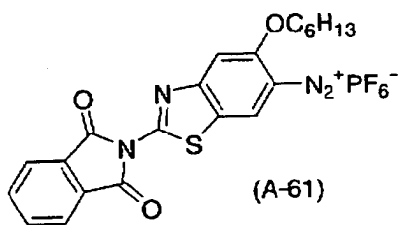
## 【0067】

## 【化16】



【0068】

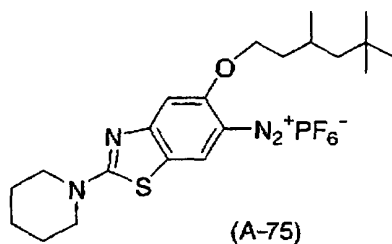
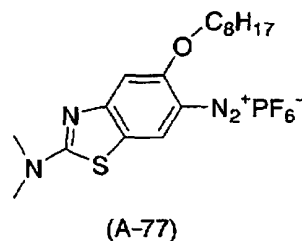
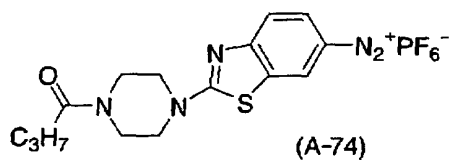
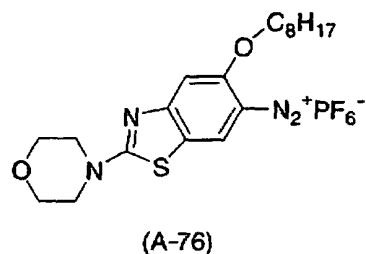
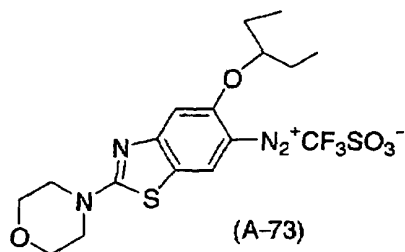
## 【化17】



## 【0069】



## 【化 18】



## 【0070】

本発明のジアゾニウム塩は、既知の方法で製造することが可能である。すなわち、対応するアニリンを酸性溶媒中、亜硝酸ナトリウム、ニトロシル硫酸、亜硝酸イソアミル等を用いてジアゾ化することにより得られる。

## 【0071】

本発明のジアゾニウム塩は、油状物、結晶状態のいずれであってもよいが、取り扱い性の点で結晶状態のものが好ましい。

また、本発明のジアゾニウム塩の安定化のために、塩化亜鉛、塩化カドミウム、塩化スズ等を用いて錯化合物を形成させジアゾニウム塩の安定化を行なうこともできる。

## 【0072】

本発明のジアゾニウム塩は、後述のカプラーとの反応により発色し、高い発色濃度が得られる。さらに、保存安定性が良好であるため経時保存したサンプルで

も発色濃度の低下が少ない。一方、蛍光灯等の380-460nmの波長範囲での光分解性に優れ、短時間の光照射でも十分に定着を完了しうる高速光分解性を有するため、光定着型の感熱記録材料に用いる発色成分として非常に有用である。

### 【0073】

#### [感熱記録材料]

本発明の感熱記録材料は、支持体上に、ジアゾニウム塩及びカプラーを含む感熱記録層を設けてなる感熱記録材料であって、該ジアゾニウム塩が、上述した本発明のジアゾニウム塩であることを特徴とする。

### 【0074】

#### (感熱記録層)

本発明の感熱記録材料における感熱記録層には、少なくとも、本発明のジアゾニウム塩（前記一般式（1）、（2）乃至（3）のいずれかで表されるジアゾニウム塩）及びカプラーを含むことを要するが、必要に応じて、有機塩基及びその他の添加物を有してもよい。

### 【0075】

#### <ジアゾニウム塩>

本発明の感熱記録材料においては、上述した本発明のジアゾニウム塩を用いることを要する。なお、本発明のジアゾニウム塩は、一種単独で用いてもよいし、複数種を併用することもできる。また、必要に応じて他の公知のジアゾニウム塩を、本発明の効果を阻害しない範囲で併用することもできる。

本発明のジアゾニウム塩は、感熱記録層中において0.02～5 g/m<sup>2</sup>の範囲で用いることが好ましいが、発色濃度の点からは0.1～4 g/m<sup>2</sup>の範囲で用いることが特に好ましい。

### 【0076】

#### <カプラー>

本発明の感熱記録材料において使用可能なカプラー（カップリング成分）について説明する。

前記カプラーは、塩基性雰囲気及び／又は中性雰囲気でジアゾニウム塩とカッ

プリングして色素を形成するものであればいずれの化合物も使用可能である。ハロゲン化銀写真感光材料用のいわゆる4当量カップラーはすべてカップラーとして使用可能である。これらは目的とする色相に応じて選択することが可能である。

例えば、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体などがあり、具体例として下記のものが挙げられ本発明の目的に合致する範囲で使用される。

#### 【0077】

前記カップラーの具体例としては、例えば、レゾルシン、フロログルシン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸スルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸スルホン酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸-2-エチルヘキシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸-2-エチルヘキシルアミド、5-アセトアミド-1-ナフトール、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3, 6-ジスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3, 6-ジスルホン酸ジアニリド、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、5, 5-ジメチル-1, 3-シクロヘキサンジオン、1, 3-シクロペンタンジオン、5-(2-n-テトラデシルオキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサンジオン、5-フェニル-4-メトキシカルボニル-1, 3-シクロヘキサンジオン、5-(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサンジオン、

#### 【0078】

N, N'-ジシクロヘキシルバルビツール酸、N, N'-ジ-n-ドデシルバルビツール酸、N-n-オクチル-N'-n-オクタデシルバルビツール酸、N-フェニル-N'-(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)バルビツール酸、N, N'-ビス(オクタデシルオキシカルボニルメチル)バルビツール酸、1

ーフェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、6-ヒドロキシ-4-メチル-3-シアノ-1-(2-エチルヘキシル)-2-ピリドン、2, 4-ビス-(ベンゾイルアセトアミド)トルエン、1, 3-ビス-(ピバロイルアセトアミドメチル)ベンゼン、ベンゾイルアセトニトリル、テノイルアセトニトリル、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、ピバロイルアセトアニリド、2-クロロ-5-(N-n-ブチルスルファモイル)-1-ピバロイルアセトアミドベンゼン、1-(2-エチルヘキシルオキシプロピル)-3-シアノ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(ドデシルオキシプロピル)-3-アセチル-4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(4-n-オクチルオキシフェニル)-3-tert-ブチル-5-アミノピラゾール等が挙げられる。

## 【0079】

カプラーの詳細については、特開平4-201483号公報、特開平7-223367号公報、特開平7-223368号公報、特開平7-323660号公報、特願平5-278608号明細書、特願平5-297024号明細書、特願平6-18669号公報、特願平6-18670号明細書、特願平7-316280号明細書、特願平8-027095号明細書、特願平8-027096号明細書、特願平8-030799号明細書、特願平8-12610号明細書、特願平8-132394号明細書、特願平8-358755号明細書、特願平8-358756号明細書、特願平9-069990号明細書等に記載されている。

## 【0080】

上記のうち、本発明におけるカプラーとしては、下記一般式(4)で表される化合物又はその互変異性体が特に好ましい。

## 【化19】



## 【0081】

一般式(4)において、 $E^1$ 及び $E^2$ は、それぞれ独立に、電子吸引性基を表す。また、 $E^1$ 及び $E^2$ が互いに結合して環を形成してもよい。

## 【0082】

以下に、一般式(4)で表される化合物について詳述する。

前記 $E^1$ 及び $E^2$ で表される電子吸引性基とは、Hammettの $\sigma_p$ 値が正である置換基を意味し、これらは同一であっても異なってもよく、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基、クロロアセチル基、トリクロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、1-メチルシクロプロピルカルボニル基、1-エチルシクロプロピルカルボニル基、1-ベンジルシクロプロピルカルボニル基、ベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基、テノイル基等のアシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-メトキシエトキシカルボニル基、4-メトキシフェノキシカルボニル基等のオキシカルボニル基；カルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N,N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N-[2,4-ビス(ペンチルオキシ)フェニル]カルバモイル基、N-[2,4-ビス(オクチルオキシ)フェニル]カルバモイル基、モルホリノカルボニル基等のカルバモイル基；メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基等のアルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基；ジエチルホスホノ基等のホスホノ基；ベンゾオキサゾール-2-イル基、ベンゾチアゾール-2-イル基、3,4-ジヒドロキナゾリン-4-オン-2-イル基、3,4-ジヒドロキナゾリン-4-スルホン-2-イル基等の複素環基；ヘテロ環基；ニトロ基；イミノ基；シアノ基が好適に挙げられる。

## 【0083】

また、 $E^1$ 及び $E^2$ で表される電子吸引性基は、両者が結合し環を形成してもよい。 $E^1$ 及び $E^2$ で形成される環としては、5員乃至6員の炭素環又は複素環が好ましい。

## 【0084】

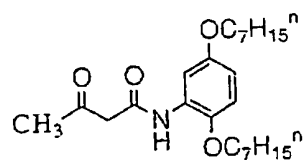
以下に、一般式(4)で表されるカプラーの具体例として例示化合物(B-1)～(B-38)を示すが、本発明におけるカプラーは、これらに限定されるも

のではない。なお、以下に示すカプラーの互変異性体も好適なものとして挙げる  
ことができる。

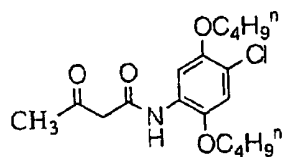
【0085】

【化20】

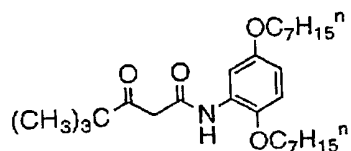
B-1



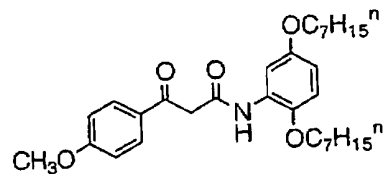
B-2



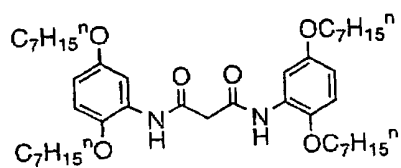
B-3



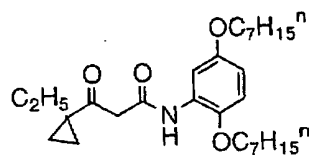
B-4



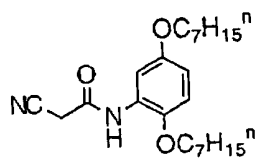
B-5



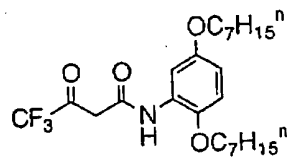
B-6



B-7



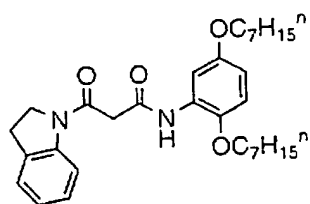
B-8



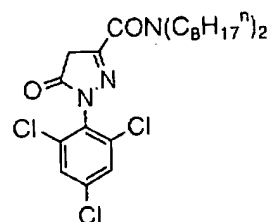
【0086】

## 【化 21】

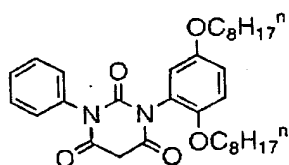
B-9



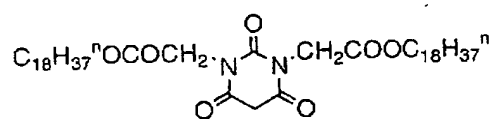
B-10



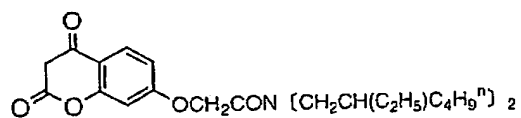
B-11



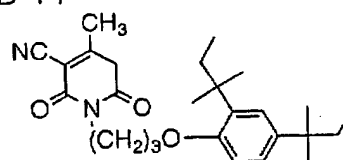
B-12



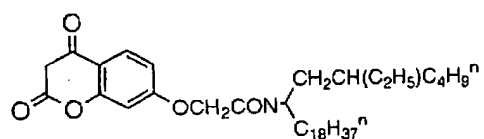
B-13



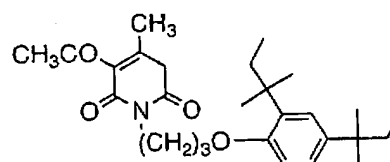
B-14



B-15



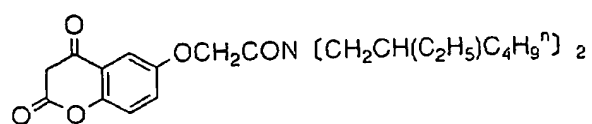
B-16



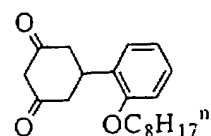
## 【0087】

【化 2 2】

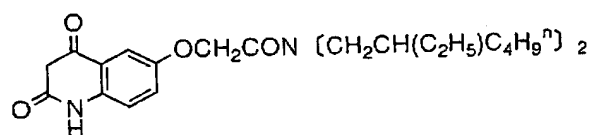
B-17



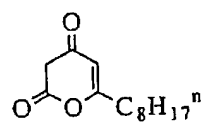
B-18



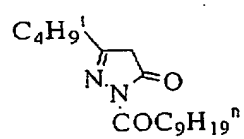
B-19



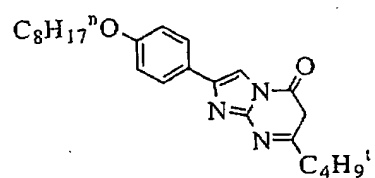
B-20



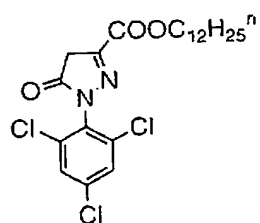
B-21



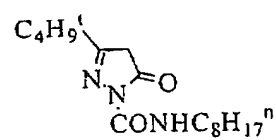
B-22



B-23



B-24

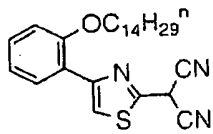


【0088】

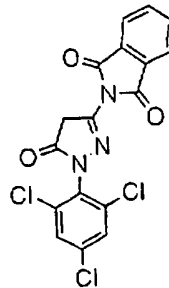


【化 23】

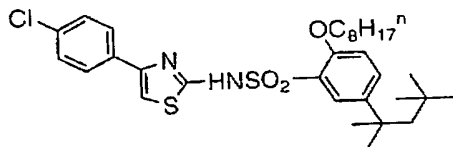
B-25



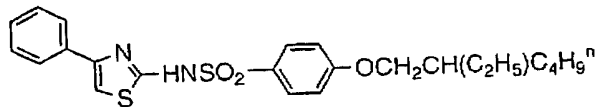
B-26



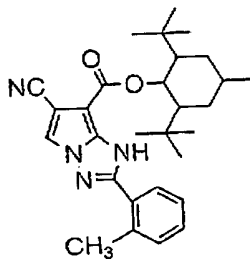
B-27



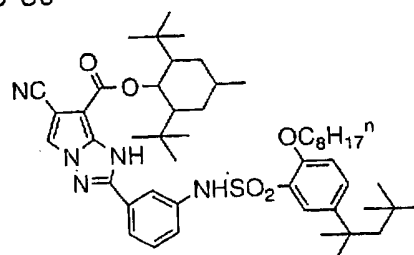
B-28



B-29



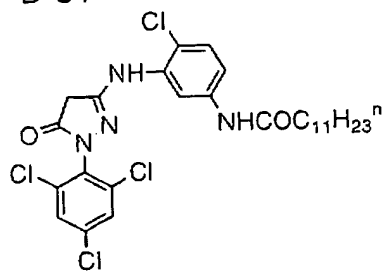
B-30



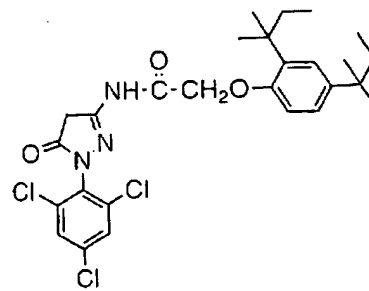
【0089】

## 【化 2 4】

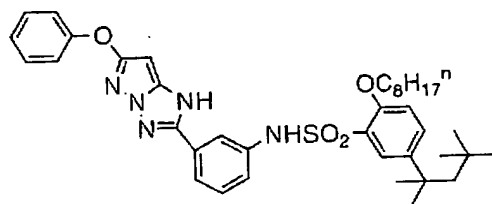
B-31



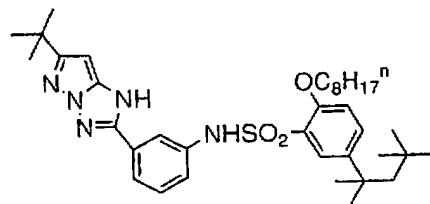
B-32



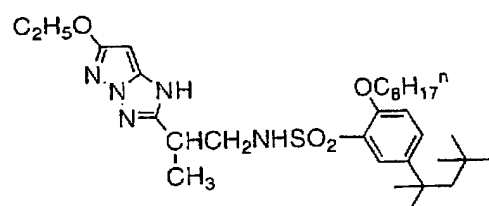
B-33



B-34



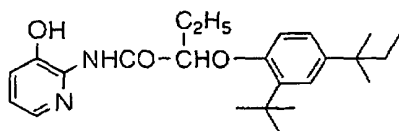
B-35



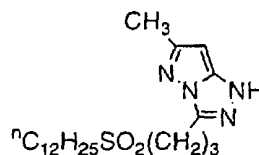
【0090】

## 【化 25】

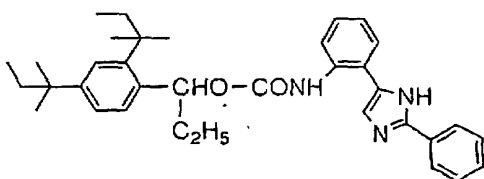
B-36



B-37



B-38



## 【0091】

前記カプラーの互変異性体とは、上記に代表されるカプラーの異性体として存在するものであって、その両者間で構造が容易に変化し合う関係にあるものをいい、本発明に用いるカプラーとしては、該互変異性体も好ましい。

## 【0092】

## ＜マイクロカプセル化＞

本発明の感熱記録材料においては、その使用前の生保存性を良化する目的で、前記した本発明のジアゾニウム塩をマイクロカプセルに内包させることが好ましい。該マイクロカプセルの形成方法としては、既に公知の方法の中から適宜選択することができる。

## 【0093】

マイクロカプセルのカプセル壁を形成する高分子物質としては、常温では非透過性であり、加熱時に透過性となる性質を有することが必要である点から、特にガラス転移温度が60～200℃のものが好ましく、例えば、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレン・メタクリレート共重合体、スチレン・アクリレート共重合体、及びこれらの混合系を挙げることができる。

## 【0094】

マイクロカプセル形成方法としては、具体的には、界面重合法や内部重合法が適している。該カプセル形成方法の詳細、及びリアクタントの具体例等については、米国特許第3,726,804号、同第3,796,669号等の明細書に記載がある。例えば、カプセル壁材として、ポリウレア、ポリウレタンを用いる場合には、ポリイソシアネート及びそれと反応してカプセル壁を形成する第2物質（例えば、ポリオールやポリアミン）を水性媒体又はカプセル化すべき油性媒体中に混合し、水中でこれらを乳化分散し次に加温することにより油滴界面で高分子形成反応を起こしマイクロカプセル壁を形成する。なお、上記第2物質の添加を省略した場合もポリウレアを生成することができる。

## 【0095】

本発明においては、マイクロカプセルのカプセル壁を形成する高分子物質としては、ポリウレタン及びポリウレアの少なくとも1種を成分として含有することが好ましい。

## 【0096】

次に、ジアゾニウム塩内包マイクロカプセル（ポリウレア・ポリウレタン壁）の製造方法について述べる。

まず、ジアゾニウム塩は、カプセルの芯となる疎水性の有機溶媒に溶解又は分散させ、マイクロカプセルの芯となる油相を調製する。このとき、さらに壁材として多価イソシアネートが添加される。

## 【0097】

前記油相の調製に際し、ジアゾニウム塩を溶解、分散してマイクロカプセルの芯の形成に用いる疎水性の有機溶媒としては、沸点100～300℃の有機溶媒が好ましく、例えば、アルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、アルキルビフェニル、アルキルターフェニル、塩素化パラフィン、リン酸エステル類、マレイン酸エステル類、アジピン酸エステル類、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、炭酸エステル類、エーテル類、硫酸エステル類、スルホン酸エステル類等が挙げられる。これらは2種以上混合して用いてもよい。

## 【0098】

カプセル化しようとするジアゾニウム塩の前記有機溶媒に対する溶解性が劣る場合には、用いるジアゾニウム塩の溶解性の高い低沸点溶媒を補助的に併用することもでき、該低沸点溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

## 【0099】

このため、ジアゾニウム塩は、高沸点疎水性有機溶媒、低沸点溶媒に対する適当な溶解度を有していることが好ましく、具体的には、該溶媒に5%以上の溶解度を有していることが好ましい。水に対する溶解度は1%以下が好ましい。

## 【0100】

一方、用いる水相には水溶性高分子を溶解した水溶液を使用し、これに前記油相を投入後、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行うが、該水溶性高分子は、分散を均一かつ容易にするとともに、乳化分散した水溶液を安定化させる分散媒として作用する。ここで、さらに均一に乳化分散し安定化させるためには、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤は公知の乳化用界面活性剤が使用可能である。界面活性剤を添加する場合の添加量としては、油相質量に対して0.1～5質量%が好ましく、0.5～2質量%がより好ましい。

## 【0101】

調製された油相を分散する水溶性高分子水溶液に用いる水溶性高分子は、乳化しようとする温度における、水に対する溶解度が5%以上の水溶性高分子が好ましく、例えば、ポリビニルアルコール及びその変成物、ポリアクリル酸アミド及びその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビヤゴム、アルギン酸ナトリウム等が挙げられる。

## 【0102】

前記水溶性高分子は、イソシアネート化合物との反応性がないか、もしくは低いことが好ましく、例えば、ゼラチンのように分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは、予め変成する等して反応性をなくしておくことが好ましい。

## 【0103】

前記多価イソシアネート化合物としては、3官能以上のイソシアネート基を有する化合物が好ましいが、2官能のイソシアネート化合物であってもよい。具体的には、キシレンジイソシアネート及びその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート及びその水添物、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネートを主原料とし、これらの2量体あるいは3量体（ビュレットあるいはイソシアヌレート）の他、トリメチロールプロパン等のポリオールとキシリレンジイソシアネート等の2官能イソシアネートとのアダクト体として多官能としたもの、トリメチロールプロパン等のポリオールとキシリレンジイソシアネート等の2官能イソシアネートとのアダクト体にポリエチレンオキッド等の活性水素を有するポリエーテル等の高分子量化合物を導入した化合物、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物等が挙げられる。

## 【0104】

特開昭62-212190号公報、特開平4-26189号公報、特開平5-317694号公報、特願平8-268721号公報等に記載の化合物が好ましい。

## 【0105】

多価イソシアネートの使用量としては、マイクロカプセルの平均粒径が0.3～12 $\mu\text{m}$ で、壁厚みが0.01～0.3 $\mu\text{m}$ となるように決定される。また、その分散粒子径としては、0.2～10 $\mu\text{m}$ 程度が一般的である。

## 【0106】

水相中に油相を加えた乳化分散液中では、油相と水相の界面において多価イソシアネートの重合反応が生じてポリウレア壁が形成される。

## 【0107】

水相中又は油相の疎水性溶媒中に、さらにポリオール及び／又はポリアミンを

添加しておけば、多価イソシアネートと反応してマイクロカプセル壁の構成成分の一つとして用いることもできる。上記反応において、反応温度を高く保ち、あるいは、適当な重合触媒を添加することが反応速度を速める点で好ましい。

#### 【0108】

これらのポリオール又はポリアミンの具体例としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。

#### 【0109】

多価イソシアネート、ポリオール、反応触媒、あるいは、壁剤の一部を形成させるためのポリアミン等については成書に詳しい（岩田敬治編 ポリウレタンハンドブック 日刊工業新聞社（1987））。

#### 【0110】

乳化は、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミル等の公知の乳化装置の中から適宜選択して行うことができる。乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために乳化物を30～70℃に加温することが行われる。また、反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、充分な攪拌を行う等の必要がある。

#### 【0111】

また、反応中に改めて凝集防止用の分散物を添加してもよい。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その終息をもっておよそのカプセル壁形成反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的のジアゾニウム塩内包マイクロカプセルを得ることができる。

#### 【0112】

次に、本発明に用いるカプラーは、例えば、水溶性高分子、有機塩基、その他の発色助剤等とともに、サンドミル等により固体分散して用いることもできるが、特に好ましくは、予め水に難溶性又は不溶性の高沸点有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤及び／又は水溶性高分子を保護コロイドとして含有する高分子水溶液（水相）と混合し、ホモジナイザー等で乳化した乳化分散物として用いる

ことが好ましい。この場合、必要に応じて、低沸点溶剤を溶解助剤として用いることもできる。さらに、カプラー、有機塩基は別々に乳化分散することも、混合してから高沸点有機溶剤に溶解し、乳化分散することも可能である。好ましい乳化分散粒子径は  $1\ \mu\text{m}$  以下である。

前記カプラーの使用量としては、ジアゾニウム塩 1 質量部に対して、0.1 ~ 3.0 質量部が好ましい。

#### 【0113】

この場合に使用される高沸点有機溶剤は、例えば、特開平 2-141279 号公報に記載の高沸点オイルの中から適宜選択することができる。中でも、乳化分散物の乳化安定性の観点から、エステル類が好ましく、リン酸トリクレジルが特に好ましい。上記オイル同士、又は他のオイルとの併用も可能である。

#### 【0114】

前記有機溶剤に、さらに溶解助剤として、低沸点の補助溶剤を加えることもでき、該補助溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル及びメチレンクロライド等を好適に挙げることができる。場合に応じて、高沸点オイルを含まず、低沸点補助溶剤のみを用いることもできる。

#### 【0115】

また、水相中に保護コロイドとして含有させる水溶性高分子としては、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができる。中でも、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体等が好ましい。

#### 【0116】

また、水相中に含有させる界面活性剤としては、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤であって、上記保護コロイドと作用して沈澱や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。該界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル）等が挙げられる。

#### 【0117】



### <有機塩基>

本発明においては、ジアゾニウム塩とカプラーとのカップリング反応を促進する目的で、塩基性物質として有機塩基を加えることも好ましい態様である。

前記有機塩基としては、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、ホルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物等が挙げられ、例えば、特公昭52-46806号公報、特開昭62-70082号公報、特開昭57-169745号公報、特開昭60-94381号公報、特開昭57-123086号公報、特開昭60-49991号公報、特公平2-24916号公報、特公平2-28479号公報、特開昭60-165288号公報、特開昭57-185430号公報に記載のものを好適に挙げることができる。これらは、単独で用いても2種以上併用してもよい。

本発明においては、感熱記録層が有機塩基を含有する態様が好ましい。

#### 【0118】

上記のうち、具体的には、N, N'-ビス(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル) ピペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル] ピペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル] ピペラジン、N, N'-ビス(3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル) ピペラジン、N, N'-ビス[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル] ピペラジン、N-3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルピペラジン、1, 4-ビス[3-(N-メチルピペラジノ)-2-ヒドロキシ] プロピルオキシ) ベンゼン等のピペラジン類、N-[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシ] プロピルモルホリン、1, 4-ビス(3-モルホリノ-2-ヒドロキシープロピルオキシ) ベンゼン、1, 8-ビス(3-モルホリノ-2-ヒドロキシープロピルオキシ) ベンゼン等のモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル) ピペリジン、N-ドデシルピペリジン等のピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン等のグアニジン類等が好ましい。

#### 【0119】

前記有機塩基の使用量としては、ジアゾニウム塩 1 質量部に対して、0.1～30 質量部が好ましい。

前記使用量が、0.1 質量部未満であると、十分な発色濃度が得られなくなることがあり、30 質量部を超えると、ジアゾニウム塩の分解が促進されることがある。

#### 【0120】

##### <その他の添加剤>

また、感熱記録層中には、上記有機塩基の他、発色反応を促進させる、即ち、低エネルギーで迅速かつ完全に熱印画させる目的で、発色助剤を加えることもできる。ここで、発色助剤とは、加熱記録時の発色濃度を高くする、もしくは発色温度を制御する物質であり、カプラー、塩基性物質もしくはジアゾニウム塩等の融解点を下げたり、カプセル壁の軟化点を低下させうる作用により、ジアゾニウム塩、塩基性物質、カプラー等が反応しやすい条件とするためのものである。

#### 【0121】

前記発色助剤としては、例えば、フェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、芳香族エーテル、チオエーテル、エステル、アミド、ウレイド、ウレタン、スルホンアミド化合物、ヒドロキシ化合物等が挙げられる。

#### 【0122】

前記発色助剤には、熱融解性物質も含まれる。該熱融解性物質は、常温下では固体であって、加熱により融解する融点 50℃～150℃の物質であり、ジアゾニウム塩、カプラー、あるいは、有機塩基等を溶解しうる物質である。具体的には、カルボン酸アミド、N置換カルボン酸アミド、ケトン化合物、尿素化合物、エステル類等を挙げることができる。

#### 【0123】

本発明の感熱記録材料においては、熱発色画像の光及び熱に対する堅牢性を向上させ、又は、定着後の未印字部分（非画像部）の光による黄変を軽減する目的で、以下に示す公知の酸化防止剤等を用いることも好ましい。

#### 【0124】

前記酸化防止剤については、例えば、ヨーロッパ公開特許第 223739 号公報、同第 309401 号公報、同第 309402 号公報、同第 310551 号公報、同第 310552 号公報、同第 459416 号公報、ドイツ公開特許第 3435443 号公報、特開昭 54-48535 号公報、同 62-262047 号公報、同 63-113536 号公報、同 63-163351 号公報、特開平 2-262654 号公報、特開平 2-71262 号公報、特開平 3-121449 号公報、特開平 5-61166 号公報、特開平 5-119449 号公報、米国特許第 4814262 号明細書、米国特許第 4980275 号明細書等に記載されている。感熱もしくは感圧記録材料において既に用いられている公知の各種添加剤を用いることも有効である。

#### 【0125】

前記各種添加剤としては、例えば、特開昭 60-107384 号公報、同 60-107383 号公報、同 60-125470 号公報、同 60-125471 号公報、同 60-125472 号公報、同 60-287485 号公報、同 60-287486 号公報、同 60-287487 号公報、同 60-287488 号公報、同 61-160287 号公報、同 61-185483 号公報、同 61-211079 号公報、同 62-146678 号公報、同 62-146680 号公報、同 62-146679 号公報、同 62-282885 号公報、同 63-051174 号公報、同 63-89877 号公報、同 63-88380 号公報、同 63-088381 号公報、同 63-203372 号公報、同 63-224989 号公報、同 63-251282 号公報、同 63-267594 号公報、同 63-182484 号公報、特開平 1-239282 号公報、同 4-291685 号公報、同 4-291684 号公報、同 5-188687 号公報、同 5-188686 号公報、同 5-110490 号公報、同 5-170361 号公報、特公昭 48-043294 号公報、同 48-033212 号公報等に記載の化合物を挙げることができる。

#### 【0126】

具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-

1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシ-ジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

#### 【0127】

前記酸化防止剤、又は各種添加剤の添加量としては、ジアゾニウム塩1質量部に対して、0.05～100質量部が好ましく、0.2～30質量部がより好ましい。

前記酸化防止剤及び各種添加剤は、マイクロカプセル中にジアゾニウム塩とともに含有させてもよいし、あるいは、固体分散物としてカプラー、塩基性物質及びその他の発色助剤とともに含有させてもよいし、乳化物にして適当な乳化助剤とともに含有させてもよいし、又はその両形態で含有させてもよい。また、酸化防止剤、又は各種添加剤は、単独で用いてもよく、複数併用することもできる。さらに、後述する保護層に含有させることもできる。

#### 【0128】

前記酸化防止剤及び各種添加剤は、必ずしも同一層に添加しなくてもよい。

前記酸化防止剤及び／又は各種添加剤を複数組合わせて用いる場合には、アニリン類、アルコキシベンゼン類、ビンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、ヒドロキノン誘導体、リン化合物、硫黄化合物のように構造的に分類し、互いに異構造のものを組合わせてもよいし、同一のものを複数組合わせることもできる。

#### 【0129】

画像記録後の地肌部の黄着色を軽減する目的で、光重合性組成物等に用いられる遊離基発生剤（光照射により遊離基を発生する化合物）を添加することができる。

前記遊離基発生剤としては、例えば、芳香族ケトン類、キノン類、ベンゾイン

、ベンゾインエーテル類、アゾ化合物、有機ジスルフィド類、アシルオキシムエステル類等が挙げられる。

前記遊離基発生剤の添加量としては、ジアゾニウム塩 1 質量部に対して、0.01～5 質量部が好ましい。

#### 【0130】

また、同様に黄着色を軽減する目的で、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物（以下、「ビニルモノマー」と称する。）を用いることもできる。ビニルモノマーとは、その化学構造中に少なくとも 1 個のエチレン性不飽和結合（ビニル基、ビニリデン基等）を有する化合物であって、モノマーやプレポリマーの化学形態を持つものである。

#### 【0131】

前記ビニルモノマーとしては、例えば、不飽和カルボン酸及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。該ビニルモノマーは、ジアゾニウム塩 1 質量部に対して、0.2～20 質量部の割合で用いる。

前記遊離基発生剤やビニルモノマーは、ジアゾニウム塩と共にマイクロカプセル中に含有して用いることもできる。

さらに、酸安定剤としてクエン酸、酒石酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸等を添加することもできる。

#### 【0132】

本発明における感熱記録層は、本発明のジアゾニウム塩（好ましくは該ジアゾニウム塩をを内包したマイクロカプセル）、カプラー、必要に応じて有機塩基及びその他の添加物等を含有する塗布液を調製し、該塗布液を紙や合成樹脂フィルム等の支持体上に塗布、乾燥することにより塗設することができる。

上記塗布は、公知の塗布方法の中から適宜選択することができ、例えば、バー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、カーテン塗布等が挙げられる。

また、塗布、乾燥後の感熱記録層の乾燥塗布量としては、2.5～30 g/m<sup>2</sup>が好ましい。

## 【0133】

本発明の感熱記録材料における感熱記録層の構成態様としては、特に限定されるものではなく、例えば、マイクロカプセル、カプラー、有機塩基等が全て同一層に含まれた、単一層よりなる態様であってもよいし、別層に含まれるような複数層積層型の態様であってもよい。また、支持体上に、特願昭59-177669号明細書等に記載の中間層を設けた後、感熱記録層を塗布形成した態様であってもよい。

## 【0134】

さらに、後述するように、色相の異なる単色かつ単一の感熱記録層を複数層積層したフルカラー発色型の態様であってもよい。

## 【0135】

本発明の感熱記録材料において、感熱記録層、及び、後述する、中間層、保護層等の各層には、バインダーを含有することができ、該バインダーとしては、公知の水溶性高分子化合物やラテックス類等の中から適宜選択することができる。

## 【0136】

前記水溶性高分子化合物としては、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、デンプン誘導体、カゼイン、アラビアゴム、ゼラチン、エチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、エピクロルヒドリン変性ポリアミド、イソブチレンー無水マレインサリチル酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド等及びこれらの変性物等が挙げられる。

## 【0137】

前記ラテックス類としては、例えば、スチレンーブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチルーブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等が挙げられる。中でも、ヒドロキシエチルセルロース、デンプン誘導体、ゼラチン、ポリビニルアルコール誘導体、ポリアクリル酸アミド誘導体等が好ましい。

## 【0138】

また、本発明の感熱記録材料には顔料を含有させることもでき、該顔料としては、有機、無機を問わず公知のものが挙げられ、例えば、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトポン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石こう、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロバルーン、尿素-ホルマリンフィラー、ポリエステルパーティクル、セルロースフィラー等が挙げられる。

#### 【0139】

また、必要に応じて、公知のワックス、帯電防止剤、消泡剤、導電剤、蛍光染料、界面活性剤、紫外線吸収剤及びその前駆体等の各種添加剤を使用することもできる。

#### 【0140】

(その他の層)

本発明の感熱記録材料においては、前記感熱記録層上に、さらにその上層として、光透過率調整層もしくは保護層、又は、光透過率調整層及び保護層を設けることが望ましい。

#### 【0141】

保護層に用いる材料としては、ポリビニルアルコール、カルボキシ変成ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダ等の水溶性高分子化合物、及びスチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等のラテックス類等が挙げられる。

#### 【0142】

前記水溶性高分子化合物は、架橋させることで、より一層保存安定性を向上させることもできる。該架橋剤としては、公知の架橋剤の中から適宜選択することができ、例えば、N-メチロール尿素、N-メチロールメラミン、尿素-ホルマリン等の水溶性初期縮合物；グリオキザール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類；硼酸、硼砂等の無機系架橋剤；ポリアミドエピクロルヒドリン等が挙げられる。

#### 【0143】

保護層には、さらに公知の顔料、金属石鹸、ワックス、界面活性剤等を使用することもできる。

保護層の塗布量としては、乾燥塗布量で  $0.2 \sim 5 \text{ g/m}^2$  が好ましく、 $0.5 \sim 2 \text{ g/m}^2$  がより好ましい。その膜厚としては、 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$  が好ましく、 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$  がより好ましい。

#### 【0144】

また、保護層を設ける場合には、該保護層中に公知の紫外線吸収剤やその前駆体を含有させてもよい。

保護層は、支持体上に感熱記録層を形成する場合と同様、上述の公知の塗布方法により設けることができる。保護層は必要に応じて二層以上積層してもよい。

#### 【0145】

光透過率調整層については、特開平 9-39395 号公報、同 9-39396 号公報、特願平 7-208386 号明細書等に記載されている。

#### 【0146】

光透過率調整層に、紫外線吸収剤の前駆体として機能する成分を用いる場合には、定着に必要な波長領域の光を照射する前は、紫外線吸収剤として機能しないために高い光透過率を有するため、光定着型感熱記録層を定着する際、定着に必要な領域の波長を十分に透過させることができ、かつ可視光線の透過率も高く、感熱記録層の定着に支障をきたすことはない。

#### 【0147】

一方、前記紫外線吸収剤の前駆体は、光定着型感熱記録層の光定着（光照射によるジアゾニウム塩の光分解）に必要な波長領域の光を照射した後、該光により



反応を起こし紫外線吸収剤として機能するようになる。この紫外線吸収剤により、紫外線領域の波長の光の大部分が吸収されてその透過率が低下し、感熱記録材料の耐光性を向上させることが可能となる。しかしながら、可視光線の吸収性はないため、可視光線の透過率は実質的に変わらない。

#### 【0148】

光透過率調整層は、感熱記録材料中に少なくとも1層設けることができ、中でも特に、感熱記録層と保護層との間に形成することが好ましい。また、光透過率調整層の機能を保護層に持たせ、兼用させてもよい。

#### 【0149】

本発明の感熱記録材料に使用可能な支持体としては、通常の感圧紙や感熱紙、乾式や湿式のジアゾ複写紙等に用いられる紙支持体はいずれも使用することができる。また、酸性紙、中性紙、コート紙、プラスチックフィルムラミネート紙、合成紙、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のプラスチックフィルム等を使用することができる。

#### 【0150】

支持体上には、カールバランスを補正する目的で、あるいは、裏面からの耐薬品性を向上させる目的で、バックコート層を設けてもよい。該バックコート層は、前記保護層と同様に設けることができる。

#### 【0151】

さらに、必要に応じて、支持体と感熱記録層との間、あるいは、支持体の感熱記録層が設けられた側の表面にアンチハレーション層を、その裏側の表面にスベリ層、アンチスタチック層、粘着剤層等を設けることもできる。

また、支持体の裏面（感熱記録層が設けられない側の表面）に、接着剤層を介して剥離紙を組合わせてラベルの形態としてもよい。

#### 【0152】

以上のように、本発明の感熱記録材料においては、感熱記録層に本発明のジアゾニウム塩を用いることにより、高い発色濃度が得られるとともに、光定着を高速に行うことができる。この光定着速度の高速化により記録時間の短縮化が実現され、さらにジアゾニウム塩自身がその分解性に優れることから十分な定着効果

が期待できる。従って、非画像部（地肌部）の着色による白色性の低下を防止でき、濃度変動の少ない高コントラストな画像を得ることができる。即ち、記録材料としての安定性の向上と高速化の両立が実現できる。

さらに、ジアゾニウム塩をマイクロカプセルに内包することにより、記録材料としての長期での安定性をより高めることができる。

### 【0153】

#### （画像形成方法）

本発明の感熱記録材料を用いた画像形成は、以下のような方法で行ってもよい。即ち、例えば、感熱記録材料の感熱記録層が設けられた側の表面を、サーマルヘッド等の加熱装置により画像様に加熱印画することにより、感熱記録層の加熱部で、層中のポリウレア及び／又はポリウレタンを含むカプセル壁が軟化して物質透過性となり、カプセル外のカプラーや塩基性物質（有機塩基）がマイクロカプセル内に浸入すると、画像様に発色して画像形成する態様の方法であってもよい。この場合、発色後、さらにジアゾニウム塩の吸収波長に相当する光を照射することにより（光定着）、ジアゾニウム塩が分解反応を起こしてカプラーとの反応性を失い、画像の定着を図ることができる。上記のように光定着を施すことにより、未反応のジアゾニウム塩は、分解反応を生じてその活性を失うため、形成した画像の濃度変動や、非画像部（地肌部）におけるステインの発生による着色、即ち、白色性の低下、該低下に伴う画像コントラストの低下を抑制することができる。

### 【0154】

前記光定着に用いる光源としては、種々の蛍光灯、キセノンランプ、水銀灯等が挙げられ、これら光源の発光スペクトルが感熱記録材料中のジアゾニウム塩の吸収スペクトルとほぼ一致していることが、高効率に定着しうる点で好ましい。

特に、本発明においては、照射される光の発光中心波長が、380～460 nmの光源を用いることが特に好ましい。

### 【0155】

また、光により画像様に書き込みを行い、熱現像して画像化する光書き込み熱現像型感熱記録材料として用いることもできる。この場合、印字印画過程を、上記

のような加熱装置に代えてレーザ等の光源が担う。

### 【0156】

なお、本発明の感熱記録材料は、多色の感熱記録材料とすることができる。  
多色の感熱記録材料とする場合には、互いに発色色相の異なる感熱記録層を複数積層することにより、多色の感熱記録材料を構成することもできる。積層する感熱記録層としては、本発明のジアゾニウム塩を含む感熱記録層の他、光分解性のジアゾニウム塩を含む他の感熱記録層、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを組合わせた感熱記録層、等が挙げられる。

多色の感熱記録材料については、特開平3-288688号公報、同4-135787号公報、同4-144784号公報、同4-144785号公報、同4-194842号公報、同4-247447号公報、同4-247448号公報、同4-340540号公報、同4-340541号公報、同5-34860号公報、同5-194842号公報、特願平7-316280号公報等に記載がある。

### 【0157】

例えば、フルカラー感熱記録材料の層構成としては、以下のような態様で構成されていてもよい。但し、本発明においては、これに限定されるものではない。  
即ち、感光波長が異なる2種のジアゾニウム塩を、それぞれのジアゾニウム塩と熱時反応して異なった色相に発色させるカップラーと組合わせて別々の層に含有させてなる、発色色相の異なる2層の感熱記録層（B層、C層）と、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを組合わせた感熱記録層（A層）とを積層したフルカラー感熱記録材料であってもよく、あるいは、上記2層の感熱記録層（B層、C層）と、これらとはさらに感光波長が異なるジアゾニウム塩と該ジアゾニウム塩と熱時反応して発色するカップラーを組合わせた感熱記録層（A層）とを積層したフルカラー感熱記録材料であってもよい。

### 【0158】

具体的には、支持体側から、電子供与性無色染料と電子受容性化合物、あるいは、最大吸収波長が350nmより短いジアゾニウム塩と該ジアゾニウム塩と熱時反応して発色するカップラー、を含有する第一の感熱記録層（A層）、極大吸収

波長が  $360\text{ nm} \pm 20\text{ nm}$  であるジアゾニウム塩と該ジアゾニウム塩と熱時反応して発色するカップラーを含有する第二の感熱記録層（B層）、極大吸収波長が  $400\text{ nm} \pm 20\text{ nm}$  であるジアゾニウム塩と該ジアゾニウム塩と熱時反応して発色するカップラーを含有する第三の感熱記録層（C層）を、順次積層して構成されていてよい。

#### 【0159】

この場合において、各感熱記録層の発色色相を減色混合における3原色、イエロー、マゼンタ、シアンとなるように選択することによりフルカラーの画像記録が可能となる。

フルカラー記録材料の層構成としては、イエロー、マゼンタ、シアンの各発色層はどのように積層してもよいが、色再現性の点で、支持体側から、イエロー、シアン、マゼンタ、又はイエロー、マゼンタ、シアンの順に積層することが好ましい。

#### 【0160】

多色感熱記録材料の場合の記録方法としては、例えば、以下のように行うことができる。即ち、

まず、第三の感熱記録層（C層）を加熱し、該層に含まれるジアゾニウム塩とカップラーとを発色させる。次いで、 $400\text{ nm} \pm 20\text{ nm}$ の光を照射してC層中に含まれている未反応のジアゾニウム塩を分解させる。次に、第二の感熱記録層（B層）が発色するに十分な熱を与え、該層に含まれているジアゾニウム塩とカップラーとを発色させる。このときC層も同時に強く加熱されるが、既にジアゾニウム塩は分解しており、発色能力が失われているので発色しない。その後、 $360\text{ nm} \pm 20\text{ nm}$ の光を照射してB層に含まれているジアゾニウム塩を分解させる。最後に、第一の感熱記録層（A層）が発色するに十分な熱を与えて発色させる。このときC層、B層のも同時に強く加熱されるが、既にジアゾニウム塩は分解しており、発色能力が失われているので発色しない。

#### 【0161】

上記のように、支持体面に直接積層される感熱記録層（A層）の発色機構としては、電子供与性染料と電子受容性染料との組合わせ、あるいは、ジアゾニウム

塩と該ジアゾニウム塩と熱時に反応して発色するカップラーとの組合わせに限られず、塩基性化合物と接触して発色する塩基発色系、キレート発色系、求核剤と反応して脱離反応を生じて発色する発色系等のいずれであってもよい。この感熱記録層上にジアゾニウム塩と該ジアゾニウム塩と反応し呈色するカップラーとを含有する感熱記録層を設けることにより多色感熱記録材料を構成することができる。

#### 【0162】

多色の感熱記録材料とした場合、感熱記録層相互の混色を防ぐ目的で、各感熱記録層間に中間層を設けることもできる。

上記中間層は、ゼラチン、フタル化ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子化合物からなり、適宜各種添加剤を含んでいてもよい。

本発明の感熱記録材料が、支持体上に光定着型感熱記録層を有する、多色の感熱記録材料である場合には、必要に応じて、さらにその上層として、前述した、光透過率調整層もしくは保護層、又は、光透過率調整層及び保護層を設けることが望ましい。

#### 【0163】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

#### 【0164】

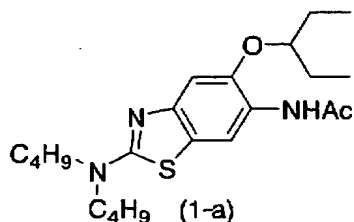
##### 〔実施例1〕

(例示化合物A-1の合成)

下記式で示される化合物1-a 16.0gを80mLのメタノールに溶解し、濃塩酸 18mLを加えて3時間加熱環流した後、0℃に冷却した。ここへ亜硝酸ナトリウム 2.9g、水 10mLの溶液を滴下し10℃で1時間攪拌した後、反応混合物にカリウムヘキサフルオロホスフェート 8.7gを加えて室温で30分攪拌した。ここへ水 160mLを加えて晶析した。析出した結晶を濾集し水で洗浄後、エタノールとイソプロパノールの混合溶媒から再結晶した。乾燥後、例示化合物A-1を11g得た。

【0165】

【化26】



【0166】

得られた例示化合物 A-1 を<sup>1</sup>H-NMRにより同定した。データを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz、CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.1 (m, 12H), 1.4 (m, 4H), 1.7-1.9 (m, 8H), 3.4 (t, 2H), 3.8 (t, 2H), 4.5 (dd, 1H), 6.9 (s, 1H), 8.5 (s, 1H)

【0167】

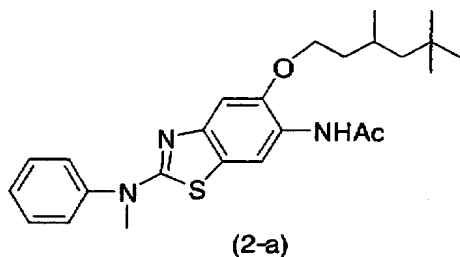
〔実施例2〕

(例示化合物 A-41 の合成)

下記式で示される化合物 2-a を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法によりジアゾニウム塩 (例示化合物 A-41) を合成した。

【0168】

【化27】



【0169】

得られた例示化合物 A-41 を<sup>1</sup>H-NMRにより同定した。データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz、 $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.9 (s, 9H), 1.0 (d, 3H), 1.4–2.0 (m, 2H), 1.8 (m, 2H), 2.0 (m, 1H), 3.7 (s, 3H), 4.4 (t, 2H), 7.1 (s, 1H), 7.4 (d, 2H), 7.6 (m, 3H), 8.4 (s, 1H)

【0170】

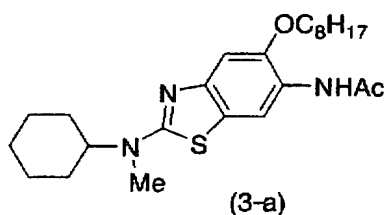
〔実施例3〕

(例示化合物A-42の合成)

下記式で示される化合物3-aを用いた以外は、実施例1と同様の方法によりジアゾニウム塩(例示化合物A-42)を合成した。

【0171】

【化28】



【0172】

得られた例示化合物A-42を $^1\text{H-NMR}$ により同定した。データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz、 $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.9 (t, 3H), 1.2–2.0 (m, 22H), 3.1–3.4 (s, 3H), 3.5–4.8 (m, 1H), 4.3 (t, 2H), 7.0 (s, 1H), 8.4 (s, 1H)

【0173】

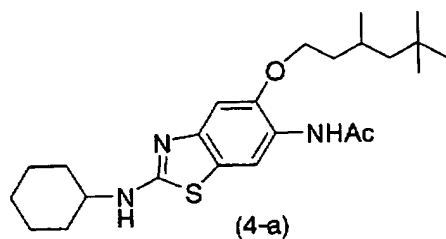
〔実施例4〕

(例示化合物A-43の合成)

下記式で示される化合物4-aを用いた以外は、実施例1と同様の方法によりジアゾニウム塩(例示化合物A-43)を合成した。

【0174】

## 【化 29】



## 【0175】

得られた例示化合物 A-43 を  $^1\text{H-NMR}$  により同定した。データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.9 (s, 9H), 1.0 (d, 3H), 1.1–1.4 (m, 4H), 1.6–2.0 (m, 9H), 2.8 (br s, 4H), 4.0 (br s, 1H), 4.4 (t, 2H), 7.0 (s, 1H), 8.5 (s, 1H)

## 【0176】

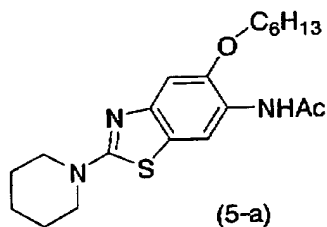
## 〔実施例 5〕

(例示化合物 A-49 の合成)

下記式で示される化合物 5-a を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法によりジアゾニウム塩 (例示化合物 A-49) を合成した。

## 【0177】

## 【化 30】



## 【0178】

得られた例示化合物 A-49 を  $^1\text{H-NMR}$  により同定した。データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.9 (s, 9H), 1.4–1



. 6 (m, 10H), 1.7-2.0 (m, 8H), 3.5 (brs, 2H),  
4.0 (brs, 2H), 4.3 (t, 2H), 7.0 (s, 1H), 8.4 (s, 1H)

【0179】

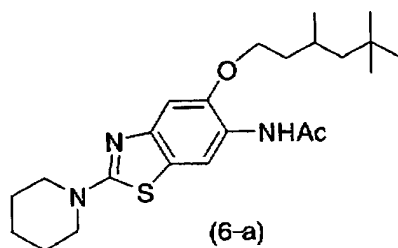
〔実施例6〕

(例示化合物A-75の合成)

下記式で示される化合物6-aを用いた以外は、実施例1と同様の方法によりジアゾニウム塩(例示化合物A-75)を合成した。

【0180】

【化31】



【0181】

得られた例示化合物A-75を<sup>1</sup>H-NMRにより同定した。データを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz、CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.9 (s, 9H), 1.0 (d, 3H), 1.1-1.3 (m, 2H), 1.6-2.0 (m, 10H), 3.6 (brs, 2H), 4.0 (brs, 2H), 4.3 (t, 2H), 6.9 (s, 1H), 8.5 (s, 1H)

【0182】

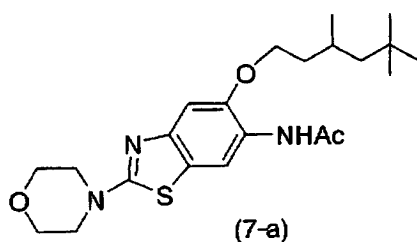
〔実施例7〕

(例示化合物A-55の合成)

下記式で示される化合物7-aを用いた以外は、実施例1と同様の方法によりジアゾニウム塩(例示化合物A-55)を合成した。

【0183】

## 【化 3 2】



## 【0184】

得られた例示化合物 A-55 を  $^1\text{H-NMR}$  により同定した。データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz、 $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.9 (s, 9H), 1.0 (d, 3H), 1.2–1.4 (m, 2H), 1.7 (m, 2H), 2.0 (m, 1H), 3.6–4.2 (m, 8H), 4.3 (t, 2H), 7.0 (s, 1H), 8.4 (s, 1H)

## 【0185】

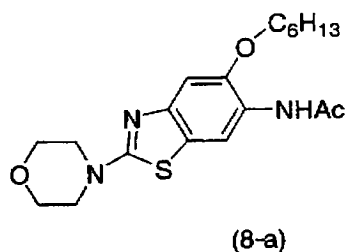
[実施例 8]

(例示化合物 A-57 の合成)

下記式で示される化合物 8-a を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法によりジアゾニウム塩 (例示化合物 A-57) を合成した。

## 【0186】

## 【化 3 3】



## 【0187】

得られた例示化合物 A-57 を  $^1\text{H-NMR}$  により同定した。データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz、 $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.9 (t, 3H), 1.3–1

6 (m, 8H), 1.9 (m, 2H), 3.8-3.9 (m, 4H), 4.3 (t, 2H), 7.0 (s, 1H), 8.5 (s, 1H)

【0188】

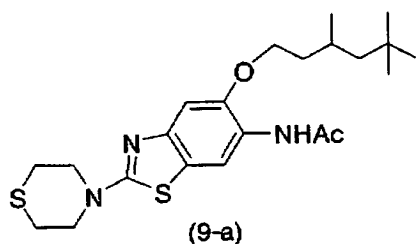
〔実施例 9〕

(例示化合物 A-58 の合成)

下記式で示される化合物 9-a を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法によりジアゾニウム塩 (例示化合物 A-58) を合成した。

【0189】

【化 34】



【0190】

得られた例示化合物 A-58 を  $^1\text{H-NMR}$  により同定した。データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz、 $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.9 (s, 9H), 1.0 (d, 3H), 1.1-1.4 (m, 2H), 1.6-2.0 (m, 9H), 2.8 (brs, 4H), 4.4 (t, 2H), 7.0 (s, 1H), 8.5 (s, 1H)

【0191】

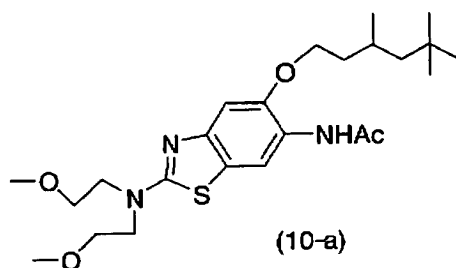
〔実施例 10〕

(例示化合物 A-11 の合成)

下記式で示される化合物 10-a を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法によりジアゾニウム塩 (例示化合物 A-11) を合成した。

【0192】

## 【化 3 5】



## 【0193】

得られた例示化合物 A-11 を<sup>1</sup>H-NMRにより同定した。データを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz、CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.9 (s, 9H), 1.0 (d, 3H), 1.2-1.4 (m, 2H), 1.6-2.0 (m, 3H), 3.4 (s, 6H), 3.65 (m, 4H), 3.7 (m, 2H), 4.1 (m, 2H), 4.4 (t, 2H), 7.0 (s, 1H), 8.5 (s, 1H)

## 【0194】

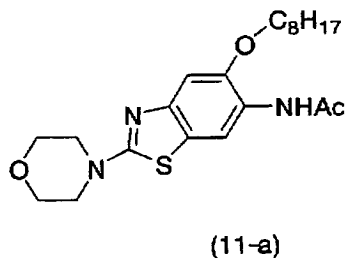
[実施例 11]

(例示化合物 A-76 の合成)

下記式で示される化合物 11-a を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法によりジアゾニウム塩 (例示化合物 A-76) を合成した。

## 【0195】

## 【化 3 6】



## 【0196】

得られた例示化合物 A-76 を<sup>1</sup>H-NMRにより同定した。データを以下に

示す。

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz、 $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.9 (t, 3H), 1.3–1.6 (m, 10H), 1.9 (m, 2H), 3.8–3.9 (m, 4H), 4.3 (t, 2H), 7.0 (s, 1H), 8.5 (s, 1H)

【0197】

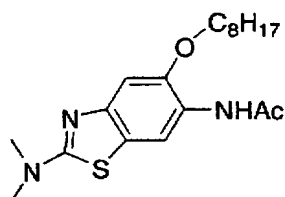
〔実施例12〕

(例示化合物A-77の合成)

下記式で示される化合物12-aを用いた以外は、実施例1と同様の方法によりジアゾニウム塩(例示化合物A-77)を合成した。

【0198】

【化37】



(12-a)

【0199】

得られた例示化合物A-77を $^1\text{H-NMR}$ により同定した。データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz、 $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.9 (t, 3H), 1.3–1.6 (m, 10H), 1.9 (m, 2H), 3.3 (s, 3H), 3.5 (s, 3H), 4.3 (t, 2H), 7.0 (s, 1H), 8.6 (s, 1H)

【0200】

〔実施例13〕

本発明の感熱記録材料を以下のように作製した。

＜フタル化ゼラチン水溶液の調製＞

フタル化ゼラチン(商品名;MGPゼラチン、ニッビコレーゲン(株)製)32質量部、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン(3.5%メタノール溶液、大東化学工業所(株)製)0.9143質量部、イオン交換水367.1質量部を

混合し、40℃にて溶解し、フタル化ゼラチン水溶液を得た。

### 【0201】

＜アルカリ処理ゼラチン水溶液の調製＞

アルカリ処理低イオンゼラチン（商品名；#750ゼラチン、新田ゼラチン（株）製）25.5質量部、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン（3.5%メタノール溶液、大東化学工業所（株）製）0.7286質量部、水酸化カルシウム0.153質量部、イオン交換水143.6質量部を混合し、50℃にて溶解し、アルカリ処理ゼラチン水溶液を得た。

### 【0202】

＜ジアゾニウム塩含有マイクロカプセル液Aの調製＞

酢酸エチル16.1gにジアゾニウム塩（例示化合物A-1）4.4g、トリクレジルホスフェート9.6g、及びジフェニル（2,4,6-トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキサイド（商品名：ルシリンTPO, BASFジャパン（株））0.4gを添加して均一に混合した。次いで、この混合液にカプセル壁材としてキシリレンジイソシアネート／トリメチルプロパン付加物とキシリレンジイソシアネート／ビスフェノールA付加物との混合物（商品名：タケネートD119N（50質量%酢酸エチル溶液）、武田薬品工業製）8.6gを加え混合しI液を得た。

### 【0203】

次に、前記フタル化ゼラチン水溶液56.5g、イオン交換水16.5g、Scraph AG-8（50質量%、日本精化（株）製）0.35gの混合液に上記I液を添加しホモジナイザーを使用して40℃、10000rpmで乳化分散した。得られた乳化物に水20gを加えて均一化した後、攪拌しながら40℃で3時間カプセル化反応を行った。この後、イオン交換樹脂アンバーライトIRC50（オルガノ（株）製）8.2gを加え、さらに1時間攪拌した。イオン交換樹脂を濾過して取り除き、カプセル液の固形分濃度が20.0%になるように濃度調節し、ジアゾニウム塩含有マイクロカプセル液Aを得た。得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定（LA-700、堀場製作所（株）製で測定）の結果、メジアン径で0.57μmであった。

## 【0204】

## ＜カプラー乳化液Bの調製＞

酢酸エチル 33.0 g にカプラー（例示化合物 B-1）9.9 g、トリフェニルグアニジン（保土ヶ谷化学（株）製）9.9 g、4,4'-（m-フェニレンジイソプロピリデン）ジフェノール（商品名：ビスフェノール M（三井石油化学（株）製）20.8 g、3,3,3',3'-テトラメチル-5,5',6,6'-テトラ（1-プロピキシ）-1,1'-スピロインダン（三協化学（株）製）3.3 g、4-（2-エチル-1-ヘキシルオキシ）ベンゼンスルホン酸アミド（マナック（株）製）13.6 g、4-n-ペンチルオキシベンゼンスルホン酸アミド（マナック（株）製）6.8 g、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム（商品名：パイオニン A-41-C 70%メタノール溶液，竹本油脂（株）製）4.3 g を溶解し I I 液を得た。

## 【0205】

別途、前記アルカリ処理ゼラチン水溶液 206.3 g にイオン交換水 107.5 g を混合した中に、上記 I I 液を添加しホモジナイザーを使用して 40℃、10000 rpm で 10 分間乳化分散した。得られた乳化物を減圧、加熱し酢酸エチルを除去後、固形分濃度が 26.5 質量% になるように濃度調節を行った。得られたカプラー乳化物の粒径は、粒径測定（LA-700，堀場製作所（株）製で測定）の結果、メジアン径で 0.21  $\mu$ m であった。ここへ SBR ラテックス（商品名：SN-307，48 質量% 溶液，住化エイビーエスラテックス（株）製）を 26.5 質量% に濃度調節したものを 9 g 添加して、カプラー乳化液 B を得た。

## 【0206】

## ＜感熱記録層用塗布液Cの調製＞

ジアゾニウム塩含有マイクロカプセル液 A 及びカプラー乳化液 B を、カプラー／ジアゾニウム塩化合物の質量比が 2.2/1 になるように混合し、感熱記録層用塗布液 C を得た。

## 【0207】

## ＜光透過率調整層用塗布液の調製＞

## 1. 紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液の調製

酢酸エチル 71 質量部に紫外線吸収剤前駆体として [2-アリル-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-t-オクチルフェニル] ベンゼンスルホナート 14.5 質量部、2, 2'-t-オクチルヒドロキノン 5.0 質量部、リン酸トリクレジル 1.9 質量部、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー (商品名: MSD-100, 三井化学 (株) 製) 5.7 質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム (商品名: パイオニン A-41-C (70% メタノール溶液), 竹本油脂 (株) 製) 0.45 質量部を溶解し均一に溶解した。上記混合液にカプセル壁材としてキシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパン付加物 (商品名: タケネート D110N (75 質量% 酢酸エチル溶液), 武田薬品工業 (株) 製) 54.7 質量部を添加し、均一に攪拌し紫外線吸収剤前駆体混合液を得た。

## 【0208】

別途、イタコン酸変性ポリビニルアルコール (商品名: KL-318, クラレ (株) 製) 52 質量部に 30 質量% リン酸水溶液 8.9 質量部、イオン交換水 532.6 質量部を混合し、紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液用 PVA 水溶液を調製した。

上記紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液用 PVA 水溶液 516.06 質量部に上記紫外線吸収剤前駆体混合液を添加し、ホモジナイザー (日本精機製作所 (株) 製) を用いて 20℃ の下で乳化分散した。得られた乳化液にイオン交換水 254.1 質量部を加え均一化した後、40℃ 下で攪拌しながら 3 時間カプセル化反応を行った。この後、イオン交換樹脂アンバーライト MB-3 (オルガノ (株) 製) 94.3 質量部を加え、更に 1 時間攪拌した。その後、イオン交換樹脂を濾過して取り除きカプセル液の固形分濃度が 13.5% になるように濃度調節した。得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定 (LA-700, 堀場製作所 (株) 製で測定) の結果、メジアン径で  $0.23 \pm 0.05 \mu\text{m}$  であった。このカプセル液 859.1 質量部にカルボキシ変性スチレンブタジエンラテックス (商品名: SN-307, (48 質量% 水溶液)、住友ノーガタック (株) 製) 2.416 質量部、イオン交換水 39.5 質量部を混合し、紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液を得た。



## 【0209】

## 2. 光透過率調整層用塗布液の調製

上記紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液1000質量部、フッ素系界面活性剤〔商品名：メガファックF-120、大日本インキ化学工業（株）、（5質量%水溶液）〕5.2質量部、4質量%水酸化ナトリウム水溶液7.75質量部、（4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン）ブチルスルホン酸ナトリウム（三協化学（株）製、2.0質量%水溶液）73.39質量部を混合し、光透過率調整層用塗布液を得た。

## 【0210】

## &lt;保護層用塗布液の調製&gt;

## 1. 保護層用ポリビニルアルコール溶液の調製

ビニルアルコール-アルキルビニルエーテル共重合体（商品名：EP-130、電気化学工業（株）製）160質量部、アルキルスルホン酸ナトリウムとポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸エステルとの混合液（商品名：ネオスコアCM-57、（54質量%水溶液）、東邦化学工業（株）製）8.74質量部、イオン交換水3832質量部を混合し、90℃のもとで1時間溶解し均一な保護層用ポリビニルアルコール溶液を得た。

## 【0211】

## 2. 保護層用顔料分散液の調製

硫酸バリウム（商品名：BF-21F、硫酸バリウム含有量93%以上、堺化学工業（株）製）8質量部に陰イオン性特殊ポリカルボン酸型高分子活性剤（商品名：ポイズ532A（40質量%水溶液）、花王（株）製）0.2質量部、イオン交換水11.8質量部を混合し、ダイノミルにて分散した。この分散液は粒径測定（LA-910、堀場製作所（株）製で実施）の結果、メジアン径で0.15μm以下であった。

得られた分散液45.6質量部に対し、コロイダルシリカ（商品名：スノーテックスO（20質量%水分散液、日産化学（株）製）8.1質量部を添加して目的の保護層用顔料分散液を得た。

## 【0212】

### 3. 保護層用マット剤分散液の調製

小麦澱粉（商品名：小麦澱粉S，新進食料工業（株）製）220質量部に1-2ベンズイソチアゾリン3オンの水分散物（商品名：PROXEL B, D, I, C, I（株）製）3.81質量部、イオン交換水1976.19質量部を混合し、均一に分散し、保護層用マット剤分散液を得た。

#### 【0213】

### 4. 保護層用塗布ブレンド液の調製

上記保護層用ポリビニルアルコール溶液1000質量部に上記フッ素系界面活性剤〔商品名：メガファックF-120，大日本インキ化学工業（株）（5質量%水溶液）〕40質量部、（4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン）ブチルスルホン酸ナトリウム（三協化学（株）製2.0質量%水溶液）50質量部、上記保護層用顔料分散液49.87質量部、上記保護層用マット剤分散液16.65質量部、ステアリン酸亜鉛分散液（商品名：ハイドリンF115，20.5質量%水溶液，中京油脂（株）製）48.7部を均一に混合し保護層用塗布ブレンド液を得た。

#### 【0214】

### <下塗り層つき支持体の作製>

#### 1. 下塗り層用塗布液の調製

酵素分解ゼラチン（平均分子量：10000、PAGI法粘度：1.5mPa・s（15mP）、PAGI法ゼリー強度：20g）40質量部をイオン交換水60質量部に加えて40℃で攪拌溶解して下塗り層用ゼラチン水溶液を調製した。

別途水膨潤性の合成雲母（アスペクト比：1000、商品名：ソマシフME100，コープケミカル社製）8質量部と水92質量部とを混合した後、ビスコミルで湿式分散し、体積平均粒径が2.0μmの雲母分散液を得た。この雲母分散液に雲母濃度が5質量%となるように水を加え、均一に混合し、所望の雲母分散液を調製した。

#### 【0215】

次いで、40℃の40質量%の上記下塗り層用ゼラチン水溶液100質量部に

、水 120 質量部及びメタノール 556 質量部を加え、十分攪拌混合した後、5 質量% 上記雲母分散液 208 質量部を加えて、十分に攪拌混合し、1.66 質量% ポリエチレンオキサイド系界面活性剤 9.8 質量部を加えた。そして液温を 35℃～40℃ に保ち、エポキシ化合物のゼラチン硬膜剤 7.3 質量部を加えて下塗り層用塗布液 (5.7 質量%) を調製した。

#### 【0216】

##### 2. 下塗り層つき支持体の作製

LBPS 50 質量部および LBPK 50 質量部からなる木材パルプをダブルディスクリファイナーによりカナディアンフリーネス 300 ml まで叩解し、エポキシ化ベヘン酸アミド 0.5 質量部、アニオンポリアクリルアミド 1.0 質量部、硫酸アルミニウム 1.0 質量部、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン 0.1 質量部、カチオンポリアクリルアミド 0.5 質量部をいずれもパルプに対する絶乾質量比で添加し、長網抄紙機により坪量 114 g/m<sup>2</sup> の原紙を抄造し、カレンダー処理によって厚み 100 μm に調整した。

#### 【0217】

上記原紙の両面にコロナ放電処理を行った後、溶融押出機を用いてポリエチレンを樹脂厚 36 μm となるようにコーティングしマット面からなる樹脂層を形成した (この面を「ウラ面」と呼ぶ)。次に、上記樹脂層を形成したウラ面とは反対側の面に溶融押出機を用いて、アナターゼ型二酸化チタン 10 質量% および微量の群青を含有したポリエチレンを樹脂厚 50 μm になるようにコーティングし、光沢面からなる樹脂層を形成した (この面を「オモテ面」と呼ぶ)。ウラ面のポリエチレン樹脂被覆面にコロナ放電処理した後、帯電防止剤として酸化アルミニウム (商品名: アルミナゾル 100、日産化学工業 (株) 製) / 二酸化珪素 (商品名: スノーテックス O、日産化学工業 (株) 製) = 1 / 2 (質量比) を水に分散させて乾燥後の質量で 0.2 g/m<sup>2</sup> となるように塗布した。次に、オモテ面のポリエチレン樹脂被覆面にコロナ放電処理した後、上記下塗り層用塗布液を含有する雲母の塗布量が 0.26 g/m<sup>2</sup> となるように塗布し、下塗り層つき支持体を得た。

#### 【0218】

### <塗布>

上記下塗り層つき支持体の下塗り層表面に、下から、前記感熱記録層用塗布液 C、前記光透過率調整層用塗布液、前記保護層塗布液の順に 3 層同時に連続塗布し、30℃相対湿度 30%、及び 40℃相対湿度 30%の条件で連続に乾燥して目的の感熱記録材料を得た。

### 【0219】

### <評価>

#### (発色試験)

京セラ株式会社製サーマルヘッド (KST 型) を用い、単位面積あたりの記録エネルギーが  $23 \text{ mJ/mm}^2$  となるようにサーマルヘッドに対する印加電力及びパルス幅を決め、上記で得られた感熱記録材料に熱印画し画像を得た。次いで、発光中心波長 450 nm、出力 40 W の紫外線ランプ下に 10 秒間曝し、発色濃度を測定した。

また、感熱記録材料に熱印画せず、発光中心波長 450 nm、出力 40 W の紫外線ランプ下に 10 秒間曝し、サンプルの地肌濃度を測定した。

結果を以下の表 1 に示す。

### 【0220】

#### (保存性試験)

未印画の感熱記録材料を 60℃、30% RH の条件にて 72 時間強制保存した。その後、上記発色試験と同様にして、熱記録と濃度測定を行った。

結果を以下の表 1 に示す。

### 【0221】

#### (光定着性試験)

未印画の感熱記録材料を、発光中心波長 450 nm、出力 40 W の紫外線ランプ下に時間を変えて曝した後、上記発色試験と同様にして、熱記録と濃度測定を行った。なお、光定着性は、定着時間に対する発色濃度をプロットし、その傾きと、後述する比較化合物 1 を用いた感熱記録材料の場合における傾きとの比を算出することにより評価した。数字が大きいほど定着性に優れることを示す。

結果を以下の表 1 に示す。

## 【0222】

(地肌耐光性試験)

アトラス C. I 65 ウェザーメーターを用いて地肌部にキセノン光 (85000 lux) を4日間照射し、キセノン照射後の地肌濃度を測定した。

結果を以下の表1に示す。

## 【0223】

(濃度測定)

なお、上記各試験における発色濃度及び地肌濃度は、Macbeth RD918を用い、Yポジションでの濃度を測定した

## 【0224】

〔実施例14〕

ジアゾニウム塩として、例示化合物 A-1 に代えて例示化合物 A-41 を用いた他は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0225】

〔実施例15〕

ジアゾニウム塩として、例示化合物 A-1 に代えて例示化合物 A-42 を用いた他は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0226】

〔実施例16〕

ジアゾニウム塩として、例示化合物 A-1 に代えて例示化合物 A-43 を用いた他は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0227】

〔実施例17〕

ジアゾニウム塩として、例示化合物 A-1 に代えて例示化合物 A-49 を用いた他は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0228】

〔実施例18〕

ジアゾニウム塩として、例示化合物 A-1 に代えて例示化合物 A-75 を用いた他は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0229】

## 〔実施例 19〕

ジアゾニウム塩として、例示化合物 A-1 に代えて例示化合物 A-55 を用いた他は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0230】

## 〔実施例 20〕

ジアゾニウム塩として、例示化合物 A-1 に代えて例示化合物 A-57 を用いた他は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0231】

## 〔実施例 21〕

ジアゾニウム塩として、例示化合物 A-1 に代えて例示化合物 A-58 を用いた他は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0232】

## 〔実施例 22〕

ジアゾニウム塩として、例示化合物 A-1 に代えて例示化合物 A-11 を用いた他は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製した。

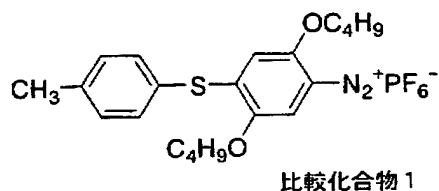
## 【0233】

## 〔比較例 1〕

ジアゾニウム塩として、例示化合物 A-1 に代えて下記比較化合物 1 を用いた他は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製した。

## 【0234】

## 【化 38】



## 【0235】

【表 1】

	発色試験		保存性試験	光定着性試験	地肌耐光性
	発色濃度	地肌濃度	発色濃度		発色濃度
実施例13	1.63	0.08	1.58	1.16	0.08
実施例14	1.60	0.08	1.52	1.11	0.07
実施例15	1.59	0.09	1.50	1.10	0.09
実施例16	1.62	0.08	1.55	1.08	0.08
実施例17	1.55	0.08	1.50	1.11	0.07
実施例18	1.62	0.10	1.57	1.10	0.08
実施例19	1.62	0.09	1.55	1.10	0.09
実施例20	1.53	0.08	1.52	1.20	0.09
実施例21	1.62	0.10	1.58	1.08	0.09
実施例22	1.58	0.08	1.50	1.11	0.09
比較例1	1.50	0.10	1.29	1.00	0.11

## 【0236】

表1の結果から、本発明のジアゾニウム塩を使用した実施例の各感熱記録材料では、比較例の感熱記録材料に比べて地肌濃度が少なく、また、高温下に保存した後であっても発色濃度に優れた記録ができることが判る。さらに、光定着後の発色濃度が低く、光定着性に優れていることが判る。

## 【0237】

## 【発明の効果】

本発明によれば、保存安定性（熱安定性）が良好で、且つ400nmより長波長の光源での光定着性に優れ、アゾ色素の合成中間体、分析試薬、及び感熱記録材料用素材として有用な新規なジアゾニウム塩を提供することができる。また、保存安定性（熱安定性）に優れると共に、400nmより長波長の光源での光定着性に優れた感熱記録材料を提供することができる。

【書類名】 要約書

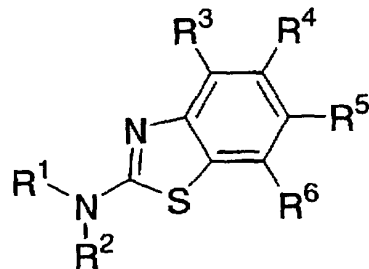
【要約】

【課題】 保存安定性（熱安定性）が良好で、且つ 400 nm より長波長の光源での光定着性に優れた新規なジアゾニウム塩、及び保存安定性に優れると共に、400 nm より長波長の光源での光定着性に優れた感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 下記一般式（1）で表されることを特徴とするジアゾニウム塩、及び該ジアゾニウム塩を用いた感熱記録材料である。一般式（1）中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、各々、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基又はカルバモイル基を表し、 $R^1$ と $R^2$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は、各々、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はジアゾニオ基を表す。但し、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ のうち、少なくとも 1 つはジアゾニオ基を表す。

【化 1】

一般式（1）



【選択図】 なし



特願 2002-261318

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社